

SÉRIE A, n° 1523

N° D'ORDRE : 2389

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PRAT

1^{re} THÈSE. — Sur le caractère amphotère des acides arylarsiniques et leur aptitude à donner des combinaisons du type arsonium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 décembre 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. GEORGES URBAIN.

Examineurs : { M. F. DARMOIS.
 { M. MARQUIS.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1934



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. PRAT

1^{re} THÈSE. — Sur le caractère amphotère des acides arylarsiniques et leur aptitude à donner des combinaisons du type arsonium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 décembre 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. GEORGES URBAIN.

Examineurs : { M. F. DARMOIS.
 { M. MARQUIS.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
	H. LEBESGUE.	E. GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET. T	Electrotechnique générale.	Eugène BLOCH . T	Physique théorique et physique céleste.
G. BERTRAND . . . T	Chimie biologique.	G. BRUHAT . . .	Physique.
N. T	Physique générale.	E. DARMOIS. . .	Physique.
M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
G. URBAIN T	Chimie générale.	A. DUFOUR T	Physique (P. C. B.).
Emile BOREL. . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	L. DUNOYER. . . .	Optique appliquée.
N. T	Aviation.	A. GUILLIERMOND T	Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN T	Chimie physique.	M. JAVILLIER. . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM T	Physique.	L. JOLEAUD. . . .	Paléontologie.
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
M. MOLLIARD . . . T	Physiologie végétale.	N.	Chimie physique.
L. LAPICQUE T	Physiologie générale.	F. PICARD.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
E. VESSIOT. T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Henri VILLAT. . . T	Mécanique des fluides et applications.
A. COTTON T	Physique.	Ch. JACOB. T	Géologie.
J. DRACH. T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	P. PASCAL. T	Chimie minérale.
Charles FABRY. T	Physique.	M. FRÉCHET. . . . T	Calcul des Probabilités: Physique mathématique.
Charles PÉREZ. T	Zoologie.	E. ESCLANGON. . . T	Astronomie.
Léon BERTRAND. T	Géologie structurale et géologie appliquée.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
N. T	Chimie organique.	H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.
N. T	Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER. T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER. . . .	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD. T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE. . . . T	Théories physiques.
N. T	Botanique.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
N. T	Chimie appliquée.	P. JOB	Chimie générale.
M. GUICHARD. . . .	Chimie minérale.	LABROUSTE	Physique du Globe.
Paul MONTEL. . . . T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	PRENANT	Zoologie.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ. T	Biologie maritime.	COMBES.	Sciences naturelles (P.C.B.).
G. JULIA. T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN. T	Minéralogie.	PÉRÈS.	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.	Physiologie générale.
A. DENJOY T	Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
		G. RIBAUD. T	Hautes températures.
		CHAZY	Mécanique rationnelle.
		GAULT	Chimie (P. C. B.)
		CROZE	Physique.
		DUPONT	Chimie (P. C. B.).
		LANQUINE.	Géologie.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A M. LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

A M. LE PROFESSEUR MARQUIS

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

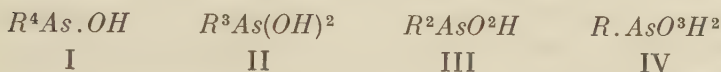
Ces recherches ont été effectuées dans les laboratoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, sous la haute direction de M. le Professeur Georges Urbain, Membre de l'Institut, auquel je suis heureux d'exprimer ici toute ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à mon travail.

Je remercie aussi bien sincèrement M. le Professeur Marquis dont les précieux conseils m'ont été si utiles.

Sur le caractère amphotère des acides arylarsiniques et leur aptitude à donner des combinaisons du type arsonium

INTRODUCTION

Le rapprochement des quatre séries de corps ci-dessous :



permet les constatations suivantes :

a) Les hydroxydes de tétra(alcoyl)arylarsonium sont des bases fortes comparables aux hydroxydes d'ammoniums quaternaires, à la soude ou la potasse.

b) Les dihydroxydes de tri(alcoyl)arylarsines sont doués de propriétés basiques beaucoup moins accusées que les précédents.

c) Les corps de la série III, acides di(alcoyl)arylarsiniques, sont amphotères. En tant qu'acides, ils donnent des sels de formule R^2AsO^2Me (Me = métal monovalent) ; en tant que bases, avec les acides minéraux XH , ils donnent des combinaisons de formule stoechiométrique : R^2AsO^2H , XH et parfois $2 R^2AsO^2H, XH$.

d) Les corps de la série IV, acides mono(alcoyl) arylarsiniques, sont connus pour leur double fonction acide et leurs deux séries de sels correspondants : $RAsO^3MeH$ et $RAsO^3Me^2$. Baranger, le premier [1] après avoir isolé des combinaisons de Stovarsol (acide 3acétylamino-4hydroxyphénylarsinique) avec l'acide chlorhydrique, a soupçonné leur caractère amphotère. Malgré la présence du groupement $-NHCOCH^3$ et bien que des bromhydrates d'amides aient déjà été signalés [2], il émit l'hypothèse que ces combinaisons appartiennent à la même classe que celles d'acide diphenylarsinique et d'acide chlorhydrique signalées par Grignard et Rivat [3]. Nous avons pu démontrer l'exactitude de ces vues. L'aptitude des acides monoarylarsiniques à se combiner aux acides minéraux est ,

en effet, très générale. Un grand nombre de ces combinaisons, plus ou moins faciles à obtenir suivant les substituants portés par le noyau, ont pu être préparées. Elles répondent à la composition stoechiométrique : $RAsO^3H^2$, XH , plus rarement : $2 RAsO^3H^2$, XH ou $3 RAsO^3H^2$, XH .

Ainsi, l'existence dans la série IV, des propriétés basiques bien connues dans les séries I, II, III en démontre la généralité et pose la question : les sels R^4AsX , $R^3As(OH)X$, R^2AsO^2H , XH et $RAsO^3H^2$, XH appartiennent-ils à la même classe de combinaisons, est-il légitime de leur attribuer la même constitution ?

Pour répondre à cette question nous étudierons, en premier lieu dans chacune de ces quatre séries, les constitutions proposées et les raisons qui militent en leur faveur. Par la suite, nous généraliserons nos conceptions et nous tenterons de leur faire rendre compte de quelques réactions.

CHAPITRE PREMIER

Considérations sur la généralité du type arsonium.

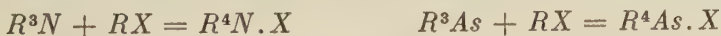
Dérivés quaternaires.

Les analogies entre les arsoniums et les ammoniums quaternaires sont nombreuses et étroites. Les atomes N ou As liés à quatre radicaux alcoyles ou aryles, forment des ions positifs, ions ammoniums $(NR^4)^+$ ou ions arsoniums $(AsR^4)^+$, susceptibles de se comporter comme des métaux. Associés à OH , ils donnent les bases fortes $(R^4N)OH$ et $(R^4As)OH$. Ils peuvent encore s'unir par liaison polaire à un grand nombre d'ions négatifs acides Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , $(ClO^4)^-$, $(PtCl^6)^-$, $(AuCl^4)^-$, etc. ; pour donner des sels d'ammoniums ou d'arsoniums.

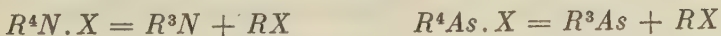
La conductibilité moléculaire des chlorures d'arsoniums quaternaires est une conductibilité de sel à deux ions [4] :

V	32	64	128	256	512	1.024
$(CH^3)^4As.Cl$	100,2	104,4	108	110,1	111,7	112,9
$(C^2H^5)^4As.Cl$	91,5	95,8	99,1	101,5	102,7	104,3

La formation des ammoniums quaternaires est en tout point identique à celle des arsoniums quaternaires :



La décomposition thermique des halogénures d'arsoniums et d'ammoniums suit le même processus :



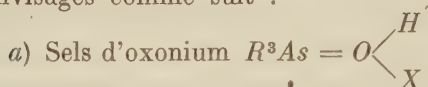
Enfin les beaux travaux de Mills et Warren [5] ont conduit à admettre la structure tétraédrique pour l'ion ammonium. Bien qu'il n'existe pas de démonstration aussi rigoureuse pour l'ion arsonium,

la possibilité de préparer des iodures d'arsoniums quaternaires $(R_1R_2R_3R_4As)I$ optiquement actifs (de même que $(R_1R_2R_3R_4N)I$), jointe à la grande analogie déjà signalée, permet de penser que l'ion arsonium doit, lui aussi, posséder une structure tétraédrique.

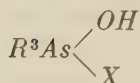
En résumé, les dérivés quaternaires de l'arsenic possèdent le type arsonium avec As tétracoordonné.

Dérivés tertiaires.

Les bases $R^3As(OH)^2$, qui ont tendance à perdre H^2O pour donner l'anhydride R^3AsO , ne sont pas comme $R^4As.OH$ des bases fortes ; leurs sels, très hydrolysables, sont, suivant les auteurs, envisagés comme suit :



b) Dérivés où l'arsenic serait réellement pentavalent, radicaux, oxyhydriles, halogènes, étant directement reliés à l'atome central :

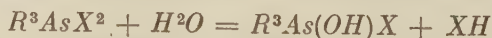


c) Dérivés du type arsonium : $[R^3As(OH)] X$.

La grande facilité d'hydrolyse de ces corps est le seul argument que l'on peut invoquer en faveur de la constitution du type oxonium. Les mesures de conductibilité de l'oxychlorure de triphénylarsine $(C^6H^5)^3As(OH)Cl$ à 25° , montrent que cette hydrolyse est loin d'être complète pour des dilutions pas trop grandes :

V	50	100	200	400	800
$(C^6H^5)^3As(OH)Cl$...	338	390	429	460	479
ClH	406,7	411,6	415,3	418	419

D'autre part, on sait que le dihalogénure R^3AsX^2 , traité par l'eau, donne l'oxyhalogénure correspondant $R^3As(OH)X$, dont c'est un mode de préparation pratique. Il suffit de peu d'eau pour que l'un des halogènes soit hydrolysé suivant l'équation :

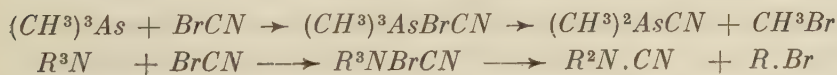


Ceci posé, reportons-nous aux mesures de conductibilité de $(C^6H^5)^3AsBr^2$ dans l'eau [6]. Ce que les auteurs ont mesuré, c'est,

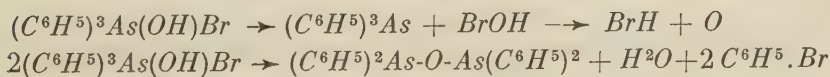
en réalité, la somme des conductibilités, à molécularité égale, de BrH et de $(C^6H^5)^3As(OH)Br$. Ce n'est qu'aux très fortes dilutions, que, malgré la présence d'une molécule BrH libre, l'oxybromure, à son tour, commence à s'hydrolyser. La différence entre la conductibilité du dibromure ou, ce qui revient au même, de $BrH + (C^6H^5)^3As(OH)Br$, et la conductibilité de BrH , donnera donc, à peu de chose près la conductibilité de l'oxybromure.

V	64	128	256	512
$(C^6H^5)^3As(OH)Br$..	496,8	510	524,7	536,2
BrH	402	405	405	406
Différence	94,8	105	119,7	130,2

On voit que la différence, qui mesure la conductibilité de l'oxybromure, est, en gros, la conductibilité d'un sel à deux ions, ce qui exclut les deux premières formules de l'oxyhalogénure de triaryl-(alcoyl)arsine. Les raisons données par Hantzsch en faveur de la formule avec As pentavalent prêtent d'ailleurs à la critique. Après avoir montré l'existence des deux isomères $[R^3N(OH)]X$ et $[R^3NX]OH$ (ce qui a d'ailleurs été contesté par Meisenheimer [7]), il interprète l'impossibilité d'obtenir deux isomères $(R^3AsX)Y$ et $(R^3AsY)X$ par l'hypothèse que R , X et Y sont liés directement à As , ce qui élimine toute possibilité d'isomérisie. La décomposition thermique des produits d'addition de $BrCN$ sur les arsines et les amines, d'une part, et la décomposition thermique de l'oxybromure de triphénylarsine, d'autre part, s'opposent à une conception aussi différente des dérivés de As et de N [8].



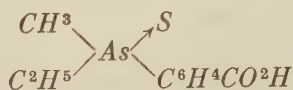
La décomposition thermique de l'oxybromure de triphénylarsine se fait suivant les deux schémas :



Ni la constitution du type oxonium, ni la constitution avec As pentavalent, ne pourraient rendre compte de ces réactions. Par contre, elles s'expliquent très bien si on admet le type arsonium.

Ainsi, trois radicaux (aryles ou alcoyles) et un oxhydrile, coordonnés à As , constituent un ion positif susceptible de se lier par

liaison polaire à un grand nombre d'ions négatifs acides : Cl^- , Br^- , $(NO^3)^-$, $(CrO^4H)^-$, $[(NO^2)^3C^6H^2O]^-$, $(PtCl^6)^=$, $(HgCl^3)^-$. La formule générale sera $[R^3As(OH)] X$. L'arsenic, dans ces dérivés, se retrouve encore tétracoordonné. Il est à noter que des recherches ont été entreprises pour isoler un oxyde $R_1R_2R_3AsO$ optiquement actif, comme il a été possible de le faire pour $R_1R_2R_3NO$ et $R_1R_2R_3PO$. Elles n'ont pas abouti ; cependant Mills et Raper [9], ont pu dédoubler le sulfure



qui n'a pas la basicité de l'oxyde et, par suite, se trouve protégé des perturbations au cours de la séparation.

Dérivés secondaires.

Alors que les hydroxydes quaternaires $R^4As.OH$ et tertiaires $R^3As(OH)^2$ ont uniquement des propriétés basiques, les dérivés

secondaires de la forme $R^2As \begin{array}{c} O \\ \diagup \\ OH \end{array}$ sont surtout connus pour leur

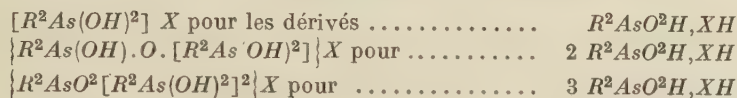
acidité. Leur caractère amphotère a cependant été signalé depuis longtemps. En 1902, Michaélis [10] décrit la combinaison d'acide nitrique et d'acide diphenylarsinique, mais il la considère comme un nitrate d'oxyde d'arsine et la formule $(C^6H^5)^2AsO.NO^3$. Zawidsky [11], Hantsch [12], John Johnston [13], Holmberg [14], ont étudié, par conductibilité, le caractère amphotère de l'acide cacodylique dont ils ont déterminé la constante basique Kb 4.10^{-13} . Un chlorhydrate [15] et un cinnamate [16] de cet acide ont été isolés. Bertheim [17] signale un chlorhydrate et un nitrate de l'acide

phénylméthylarsinique $\begin{array}{c} CH^3 \\ \searrow \\ AsO^2H \\ \swarrow \\ C^6H^5 \end{array}$. Les chlorhydrates, brom-

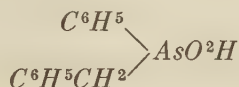
hydrates et nitrates de l'acide dibenzylarsinique $(C^6H^5CH^2)^2AsO^2H$ ont été préparés par Michaélis et Paetow [18]. Grignard et Rivat [3] décrivent les deux séries de chlorhydrates et bromhydrates de l'acide phénylarsinique :



Les combinaisons avec BrH sont moins stables qu'avec ClH , quant aux iodhydrates, les auteurs renoncent à les obtenir purs. Toutes les combinaisons précédentes ont été mentionnées avec la formule dualistique. Kappelmeier [19], dans un exposé fort intéressant, reprend l'étude de ces différentes combinaisons, rassemble ces résultats et propose, à la place de la formule dualistique, une formule unitaire faisant apparaître la coordinance 4 de As .



Il décrit en outre le sulfate du même acide et le chlorhydrate de l'acide phénylbenzylarsinique

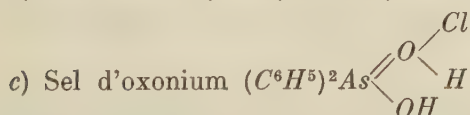


Toutes ces combinaisons s'obtiennent avec grande facilité par recristallisation de l'acide di(alcoyl)arylarsinique dans l'acide minéral de concentration voulue.

En résumé, ces diverses combinaisons ont reçu les interprétations suivantes :

a) Sel d'oxyde d'arsine : $(C^6H^5)^2AsO.NO^3$

b) Sel double : $(C^6H^5)^2AsO^2H.ClH$.



d) Sel d'arsonium : $[C^6H^5)^2As(OH)^2]Cl$.

Il convient de rejeter la première de ces interprétations. Kappelmeier a montré, en effet, que l'acide nitrique et l'acide diphénylarsinique se combinent sans élimination d'eau ; d'ailleurs, les résultats des analyses de Michaélis sont plus conformes à la formule $(C^6H^5)^2AsO^2H.NO^3H$ qu'à la formule de nitrate d'oxyde d'arsine.

Un seul argument parle en faveur de la formule dualistique et de la formule oxonium, c'est la facile hydrolyse de ces combinaisons. Toutefois, la constante de dissociation basique de l'acide cacodylique semble indiquer que l'on a affaire à une base plus forte que ne le sont généralement les bases oxoniums. D'autre part, la décomposition thermique des chlorhydrates d'acide diphénylarsinique

met en difficulté les interprétations *a*) et *b*) et justifie pleinement la formule du type arsonium. Kappelmeier, en effet, n'a constaté qu'à un très faible degré la scission de ces combinaisons en ClH et acide diphenylarsinique, qui avait été signalée par Grignard et Rivat, mais il a observé surtout la formation de chlorobenzène et d'oxyde d'arsine suivant le schéma :



La formation de chlorobenzène ne peut s'expliquer ni par la formule de sel double, ni par la formule oxonium.

Ces faits permettent de conclure que deux radicaux et deux oxhydriles liés à As peuvent former un ion positif arsonium $R^2As(OH)_2$ susceptible de s'unir aux ions négatifs acides Cl^- , Br^- , I^- , $(SO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(C^6H^5.CH=CH.CO_2)^-$, pour donner des sels de di(alcoyl)aryldihydroxyarsonium.

Dérivés primaires.

Les combinaisons d'acides monoarylarsiniques et d'acides minéraux sont, en général, très sensibles à l'humidité qui les dissocie rapidement en leurs constituants. C'est ce qui explique qu'elles soient demeurées inconnues jusqu'à ce jour, alors que la liste des combinaisons correspondantes d'acides di(alcoyl)arylarsiniques continuait à s'allonger.

En dehors de la formule de sel d'arsonium que l'on aurait naturellement tendance à donner à ces combinaisons, par généralisation des observations faites sur les séries précédentes, on peut encore supposer qu'elles admettent une formule de sel d'oxonium. L'hydrolyse particulièrement forte qu'elles éprouvent, semble indiquer que les acides monoarylarsiniques fonctionnent comme des bases très faibles, fait de nature à accréditer cette conception. L'étude de la décomposition thermique du chlorhydrate de l'acide phénylarsinique permet de rejeter cette hypothèse et apporte une confirmation à la formule du type arsonium. En premier lieu, on constate que cette combinaison si sensible à l'action de l'eau, est d'une robustesse remarquable vis-à-vis de la chaleur. Il faut la chauffer, en tube scellé, vers 300° pour voir la décomposition se produire.

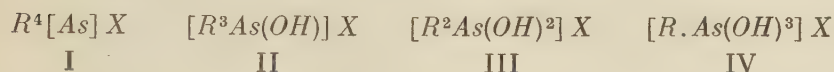
L'analyse des produits de la décomposition donne de l'anhydride

arsénieux, de l'eau, et un mélange de benzène et de chlorobenzène (principalement du chlorobenzène). La formation de chlorobenzène met hors de cause l'hypothèse de la formule du type oxonium et, par contre, justifie la formule arsonium $[R.As(OH)^3] X$.

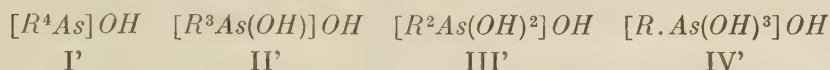
Mécanisme de la formation des combinaisons du type arsonium.

Analogie des acides arsiniques avec les amines.

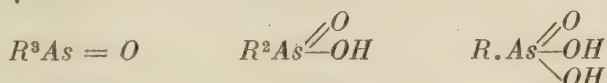
Il résulte de ce qui précède, que tous les dérivés quaternaires, tertiaires, secondaires et primaires obtenus par action d'un acide minéral sur les hydroxydes ou oxydes correspondants, présentent le type arsonium avec *As* tétracoordonné.



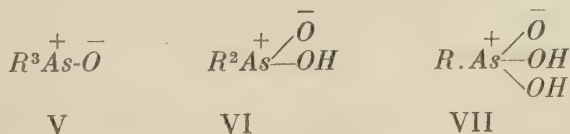
Les bases correspondantes seraient :



Seules, les deux premières existent ; les deux dernières (et éventuellement II'), par suite d'une anhydrisation, se présentent sous la forme :

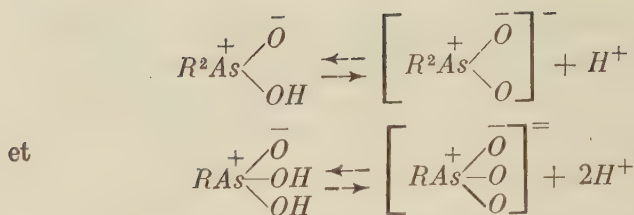


Dans ces combinaisons *As* paraît pentavalent, or si on veut bien admettre que la liaison $As = O$, doit être, ainsi que les liaisons $P = O$ et $N = O$ [20] une liaison semi-polaire, la coordinance de *As* réapparaît. Adoptons la représentation de Lowry :

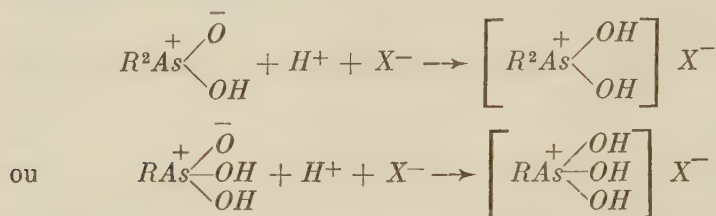


L'aptitude de ces corps à fixer un acide minéral pour donner un sel d'arsonium s'explique aisément.

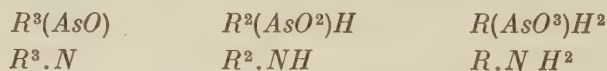
Les corps VI et VII sont des acides, par suite, en solution dans l'eau, ils auront tendance à émettre des ions H^+ suivant les équilibres :



Par suite de l'addition d'un acide XH , à la solution, la concentration en ion H^+ augmente et les deux équilibres précédents régressent dans le sens de droite à gauche. Si l'addition de XH devient suffisante, l'ion H^+ aura tendance à se fixer sur $\overline{O}$ libre et tout l'ion arsonium devient positif à cause de la charge $+$ de As , il se liera alors à X^- par liaison polaire :

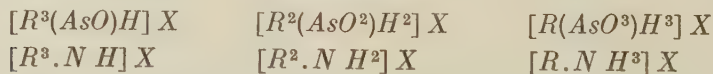


Ce mécanisme est absolument identique à celui de la formation des sels d'ammonium. Ceci peut être nettement mis en évidence par l'artifice suivant (1) : mettons entre parenthèses les deux atomes As et O et considérons leur ensemble comme un seul élément :



L'oxyde de tri(alcoyl)arylarsine se rapproche ainsi d'une amine tertiaire, les acides di(alcoyl)arylarsiniques et monoarylarsiniques des amines secondaires et primaires.

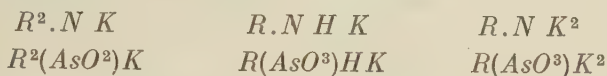
Oxyde de triphénylarsine, acides arsiniques et amines, sont tous doués de propriétés basiques que mettent en évidence la formation des sels d'arsoniums ou d'ammoniums :



Mais l'analogie se poursuit encore plus loin. Si on définit un acide comme un corps qui possède un H remplaçable par un métal, on

(1) Qui m'a été suggéré par M. le Professeur Urbain.

peut dire que les amines ont des propriétés acides. On connaît par exemple l'aniline potassée et dipotassée. On peut alors faire le rapprochement :



L'acidité des amines est évidemment bien plus faible que celle des acides arsiniques.

Il est curieux de constater que ce rapprochement entre acides arsiniques et amines fait apparaître des analogies bien plus étroites entre ces deux catégories de corps qu'entre amines et arsines. Ces dernières sont en effet presque entièrement dépourvues de basicité, leur acidité n'a pas, à ma connaissance, été signalée. Il semble que le cortège d'atomes d'oxygène entourant *As* vienne corriger le caractère métallique de cet élément et donner à l'ensemble une électroaffinité correspondant à peu près à celle de l'azote.

Généralisation du type arsonium aux halogénures d'arsines.

Les halogénures d'arsines (avec *As* au maximum) que l'on écrit ordinairement :



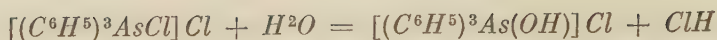
doivent également recevoir une formule du type arsonium avec *As* tétracoordonné :



L'hydrolyse ménagée, en effet, permet de constater facilement qu'un des halogènes se différencie des autres. Dans les trois séries, il a été toujours possible de remplacer les *Cl* liés coordinativement à *As* (ceux qui sont entre crochet) par des *OH*, sans toucher au *Cl* lié par liaison polaire à l'ion arsonium.

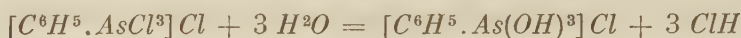
En ce qui concerne le chlorure de triphénylchlorarsonium (1), la réaction est classique; c'est même un mode de préparation pratique du chlorure de triphénylhydroxyarsonium.

(1) Ordinairement appelé triphényldichlorarsine. Dans la suite de ce travail nous ne désignerons jamais les dérivés de *As* pentavalent par leur appellation ordinaire, mais toujours par celle qui découle des formules du type arsonium que nous adoptons.

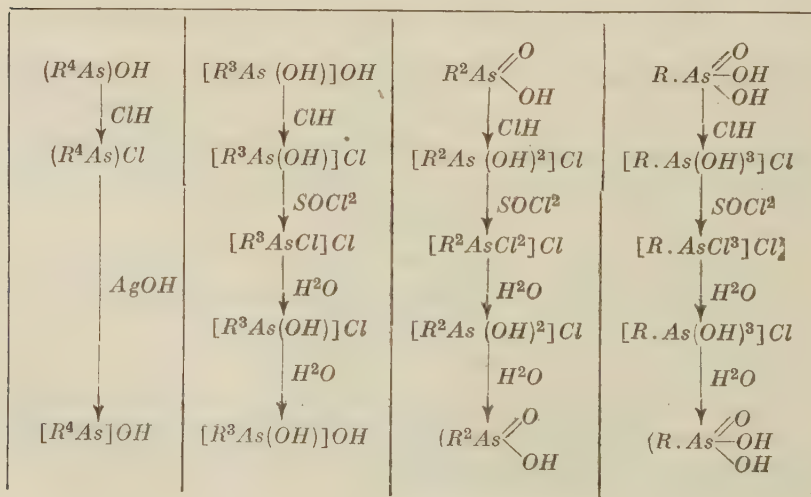


Michaélis [21] par hydrolyse du chlorure de diphenyldichlorarsonium obtient le chlorure de dibenzylldihydroxyarsonium :
 $[(C^6H^5.CH^2)^2AsCl^2]Cl + 2H^2O = [(C^6H^5.CH^2)^2As(OH)^2]Cl + 2ClH$. Kappelmeier [19] obtient une réaction analogue par recristallisation du chlorure de dichlordiphénylarsonium dans l'acétone ordinaire.

Par addition progressive d'un mélange d'eau et d'alcool à la solution de chlorure de phényltrichlorarsonium dans le tétrachlorure de carbone (voir p. 55), il a été possible de passer de ce dernier corps au chlorure de phényltrihydroxyarsonium :



Enfin, le retour inverse des hydroxydes ou des acides arsiniques aux chlorures d'arylhydroxyarsoniums se fait par action directe des acides. Un chlorurant plus énergique, $SOCl^2$ par exemple, permet de revenir aux chlorures d'arylchlorarsonium. Kappelmeier (*loc. cit.*), Steinkorpf et Schwen [22], par action de $SOCl^2$ sur l'acide diphenylarsinique ou sur le chlorure de diphenyldihydroxyarsonium, obtiennent le chlorure de diphenyldichlorarsonium. Avec certaines précautions (voir p. 54), il nous a été possible de préparer le chlorure de phényltrichlorarsonium par action de $SOCl^2$ sur le chlorure de phényltrihydroxyarsonium. Le tableau ci-dessous résume toutes ces opérations et met en évidence les relations réciproques de ces différents corps :



Un autre argument vient s'ajouter aux précédents ; il est fourni par la décomposition thermique des halogénures d'arylhalogénarsoniums. Ceux-ci subissent la même décomposition que les chlorures d'arylhydroxyarsonium, ou que les ammoniums correspondants, savoir :



Tous ces faits justifient la formule unique du type arsonium pour tous les corps précédents.

CHAPITRE DEUXIÈME

La fonction basique des acides monoarylarsiniques Cas de l'acide anilarsinique.

Les méthodes habituellement employées pour la détermination des forces des bases : conductométrie, P_H , sont peu utilisables dans le cas des acides monoarylarsiniques qui possèdent deux fonctions acides en dehors de leur fonction basique. Cette dernière est, d'ailleurs, de nature assez particulière. Elle permet, avec les acides minéraux, la formation de sels extrêmement sensibles à l'action de l'eau. Cette facile hydrolyse en fait, au sens ordinaire du mot, des sels de bases faibles ; cependant, ces sels d'arsonium sont d'une robustesse remarquable vis-à-vis de la chaleur. Les substitutions dans le noyau, par NO^2 , CH^3 , CH^3CONH , NH^2 modifient profondément cette fonction basique. La comparaison de l'influence de ces substitutions sur les concentrations des solutions chlorhydriques aqueuses correspondant à la précipitation des chlorures d'aryltrihydroxyarsonium, et sur les fonctions acides (P_{Ka}) permet de tirer des conclusions intéressantes sur l'aptitude des acides monoarylarsiniques à donner des combinaisons du type arsonium $[R.As(OH)^3] X$.

Courbes des solubilités des acides monoarylarsiniques dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de concentration croissante.

Ces courbes avaient été établies, au début de ce travail, dans le but de mettre en évidence la formation des combinaisons d'acides monoarylarsiniques et de ClH . Par la suite, la mise au point d'une technique appropriée a permis d'isoler ces combinaisons elles-mêmes. Les courbes conservent cependant un certain intérêt par les diffé-

rences qu'elles font apparaître entre les acides monoarylarsiniques étudiés.

Quand la concentration de la solution chlorhydrique initiale augmente, la solubilité de l'acide arsinique croît, dans une première partie de la courbe, par suite de la formation d'une combinaison entre les deux acides. Dans la plupart des cas, à partir d'une certaine concentration initiale de ClH , une diminution brusque de la solubilité marque la précipitation de la combinaison formée.

Les courbes ont été établies pour les acides suivants (fig. 1).

acide phénylarsinique	AsO^3H^2
	CH^3
acide o. méthylphénylarsinique	AsO^3H^2
acide p. méthylphénylarsinique	CH^3
acide p. acétylaminophénylarsinique..	CH^3CONH
acide p. aminophénylarsinique	NH^2
acide p. nitrophénylarsinique	NO^2

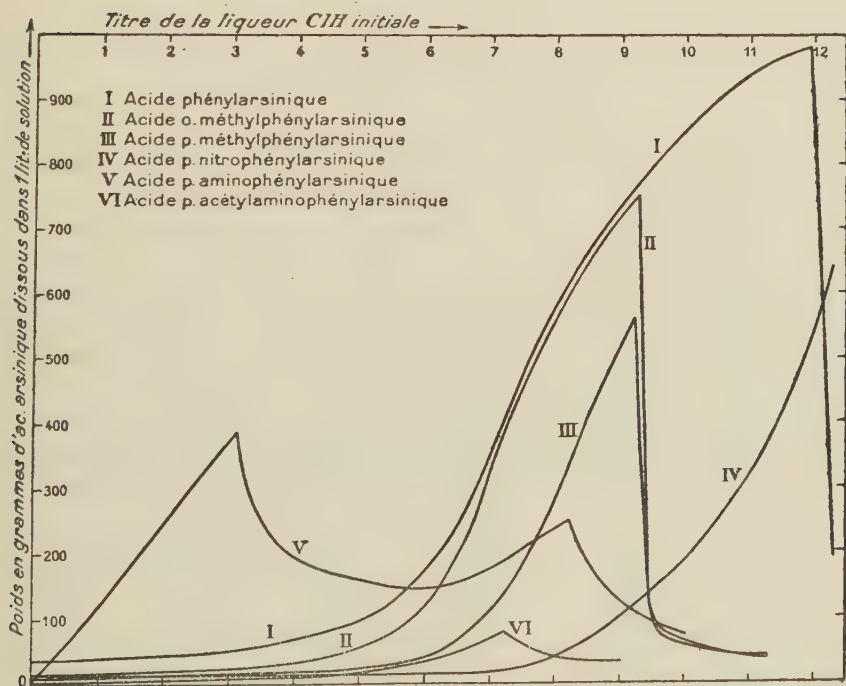


Fig. 1.

Mode opératoire. — Des ampoules de 15 à 20 cm³ sont garnies d'acide chlorhydrique de concentration connue. L'acide arsénieux est introduit en quantité suffisante pour qu'il reste une phase solide. Les ampoules sont scellées, elles sont placées dans un thermostat réglé à une température déterminée, et elles sont agitées mécaniquement. On estime qu'au bout de 4 heures l'équilibre est atteint (1). Ce délai écoulé, la pointe de l'ampoule est brisée, et des prises de 1, 2, 5 cm³, suivant le cas, sont effectuées à l'aide d'une pipette jaugée dont l'extrémité a été recouverte d'un capuchon de papier filtre. Dans ces prises, l'arsenic est dosé par la méthode de Schulek et Villecz [23]. La prise d'essai, attaquée dans un matras à long col, par un mélange sulfo-nitro-perchlorique [24], jusqu'à décoloration complète, est ensuite réduite par le sulfate d'hydrazine. L'arsenic, entièrement à l'état d'acide arsénieux, est dosé au brome naissant, jusqu'à coloration jaune, par une liqueur titrée de bromate de potassium.

Les mesures ont été faites à 25°7.

Courbes des P_H des acides monoarylsarsiniques au cours de leur neutralisation.

Cette étude avait primitivement pour objet la détermination des constantes de dissociation basique des acides monoarylsarsiniques. Il suffit de se reporter à la courbe de l'acide phénylsarsinique pour voir que la partie de la courbe correspondant à des additions de ClH se trouve dans une région où l'on ne peut espérer aucune indication précise sur le P_H de demi-neutralisation. Les fonctions basiques, ne pouvant être atteintes par ce moyen, les valeurs des fonctions acides, qui, elles aussi, sont largement influencées par les substitutions dans le noyau, ont été déterminées.

On sait que le P_H d'un acide faible, au cours de sa neutralisation par une base forte, admet l'équation :

$$P_H = \log 1/Ka + \log (\text{sel})/(\text{acide})$$

où Ka est le coefficient de dissociation de l'acide (sel) et (acide) les concentrations du sel formé par addition de la base et de l'acide

(1) Dans le cas de l'acide *p*.acétylamino-phénylsarsinique, ce délai est réduit à 1 heure pour éviter la désacétylation.

libre restant. Lorsque le rapport (sel)/(acide) = 1 c'est-à-dire lorsqu'on se trouve à la demi-saturation, l'équation précédente se réduit à

$$P_H = \log 1/Ka$$

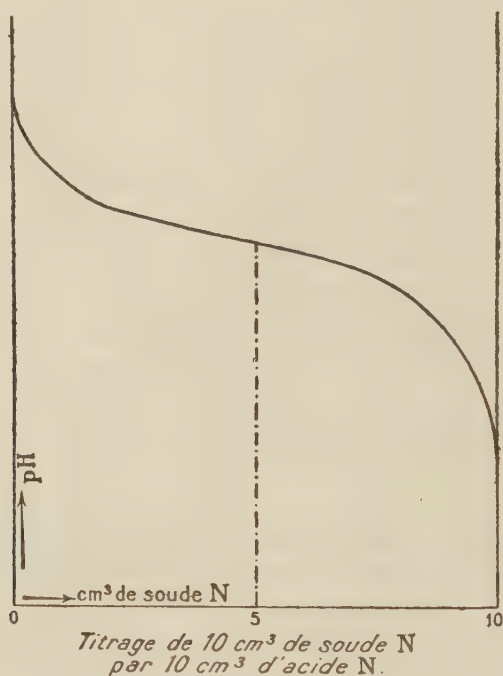


Fig. 2.

Cette valeur particulière du P_H est appelée P_{Ka} . On peut en déduire en remontant des logarithmes aux nombres le coefficient de dissociation Ka de l'acide. Il est souvent tout aussi commode de raisonner sur le P_{Ka} plutôt que sur Ka lui-même.

VALEURS DES P_{Ka} DE DIFFÉRENTS ACIDES MONOARYLARSINIQUES.

Les courbes, fig. 3, ont été établies au moyen de l'électrode de verre qui, en dehors de son emploi facile, est d'une précision comparable aux autres électrodes. L'amplificateur a été construit sur les données de Courtines et Gélos [25].

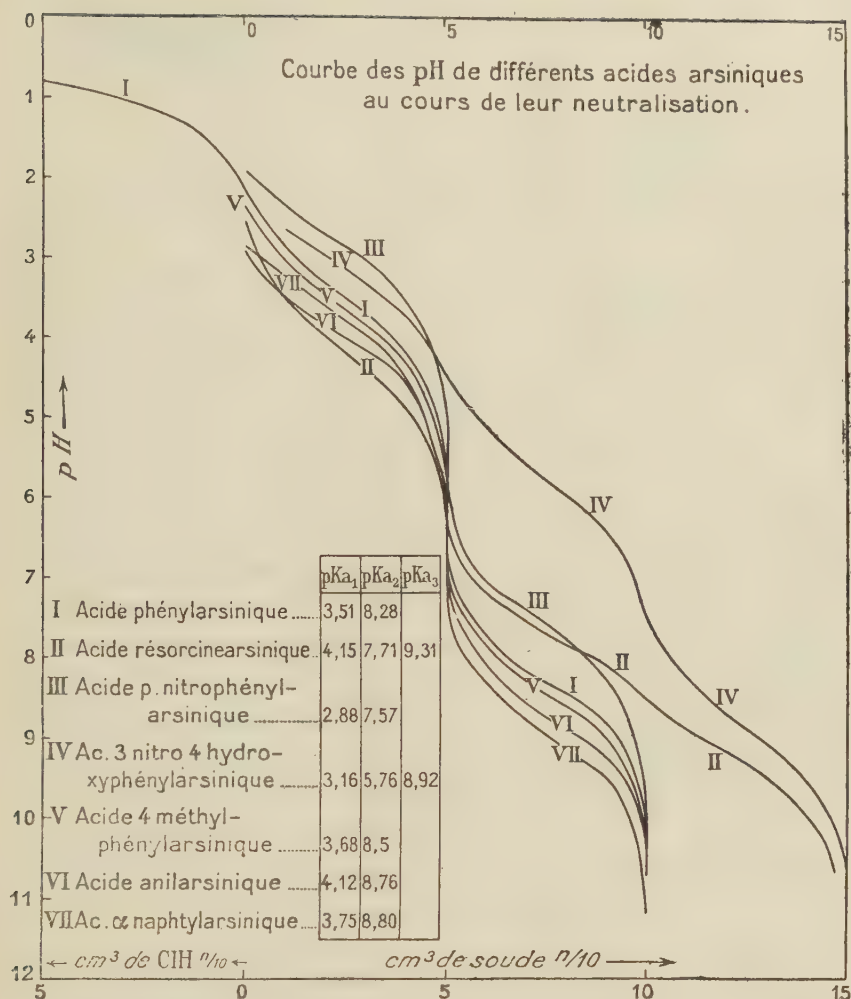


Fig. 3.

Comparaison de ces courbes. Influence des substituants.

Rapprochons, dans un tableau unique, les données fournies par ces deux séries de courbes. En regard de chaque acide arsinique, reportons le P_{Ka} de sa première acidité et la concentration de la solution aqueuse de ClH qu'il faut utiliser pour obtenir, à 25°7, la précipitation du chlorure d'aryltrihydroxyarsonium.

Acides	P_{Ka}	Concentrations des solutions aqueuses de ClH correspondant à la précipitation de $(R.As(OH)_2)Cl$
Phénylarsinique	3,5	12 à 12,3 N
<i>p</i> . Nitrophénylarsinique	2,88	-----
<i>p</i> . Méthylphénylarsinique	3,68	9 à 9,5 N
<i>p</i> . Acétylaminophénylarsinique	3,67	7 à 7,5 N
<i>p</i> . Aminophénylarsinique	4,12	3,5 à 4 N et 8,5 à 9 N

L'action des différents substituants apparaît nettement. Un groupement électro-négatif, tel NO^2 qui diminue le P_{Ka} de 0,62, exalte l'acidité ; corrélativement, la diminution de la basicité est telle que l'on ne peut plus obtenir la précipitation du chlorure d'arsonium dans les solutions de ClH les plus concentrées du laboratoire. Notons cependant que l'acide *p*.nitrophénylarsinique fixe ClH sec et gazeux (voir p. 62) ; tout caractère basique n'a donc pas absolument disparu dans cet acide. Inversement, un groupement électropositif, tel CH^3 , $CH^3CO.NH$, qui augmente respectivement le P_{Ka} de 0,18 et 0,17, diminue l'acidité ; par contre, la basicité se trouve augmentée, la précipitation du chlorure d'arsonium ayant lieu pour des concentrations de 9 à 9,5 N pour l'acide *p*. méthylphénylarsinique et 7 à 7,5 N pour l'acide *p*. acétylaminophénylarsinique. Le cas de l'acide *p*. aminophénylarsinique dont la courbe de solubilité laisse prévoir deux combinaisons, mérite une étude particulière.

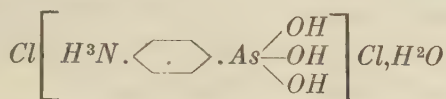
Les combinaisons d'acide *p*. aminophénylarsinique et d'acides minéraux.

L'acide *p*. aminophénylarsinique ou acide anilarsinique est constitué par un noyau benzénique portant, en position para, les deux groupements $—AsO^3H^2$ et $—NH^2$ dont nous avons précédemment établi les analogies profondes (voir p. 18).

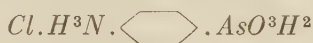


Ceci posé, on pouvait prévoir que, chacun de ces groupements étant capable de fixer un acide minéral pour donner, qui un sel d'ammonium, qui un sel d'arsonium, il serait possible de combiner deux molécules d'acide chlorhydrique à une molécule d'acide anilarsinique. L'analyse a montré que le deuxième accident de la courbe de solubilité de l'acide anilarsinique dans les solutions

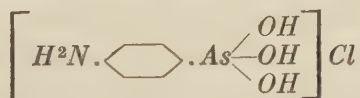
aqueuses de ClH (vers 8,5 à 9 N) correspond à la précipitation du dichlorure suivant (voir p. 63).



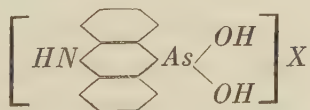
Or, jusqu'à ce jour, un monochlorure d'acide anilarsinique était seul connu. Il avait été décrit par Erlich et Bertheim [24] qui le préparaient en évaporant à sec, au bain-marie, la solution d'acide anilarsinique dans l'acide chlorhydrique. Ces auteurs, qui ignoraient la fonction basique du groupement $-AsO^3H^2$, attribuaient tout naturellement à l'amine la propriété de fixer ClH . Ils considéraient ce chlorure comme un monochlorhydrate d'amine :



Au demeurant, cette conception peut encore apparaître comme vraisemblable, même lorsqu'on sait l'aptitude de $-AsO^3H^2$ à fixer les acides minéraux. Il est en effet difficile d'admettre que $-NH^2$ et $-AsO^3H^2$ se trouvant en concurrence devant ClH , le rôle basique prépondérant soit joué par $-AsO^3H^2$ dont, jusqu'ici, seule la fonction acide était connue. Diverses observations nous ont cependant conduit à admettre cette dernière hypothèse, bien qu'elle paraisse étrange de prime abord. A la conception de chlorhydrate d'amine, nous opposons celle de chlorure de p. aminophényltrihydroxyarsonium :



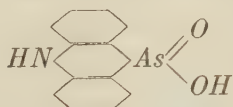
Les combinaisons d'acide phénarsazinique et d'acides minéraux signalées par Burton et Gibson [27], présentent un cas analogue. Kappelmeier [19] leur attribue la formule :



et voici comment il justifie sa manière de voir : «... Il est évident que le pont NH placé en ortho par rapport à As , provoque, dans l'acide phénarsazinique un renforcement de la basicité (par rapport à l'acide diphenylarsinique) qui permet, non seulement l'addition des acides minéraux, mais encore celle de l'acide acétique... L'in-

troduction du reste d'acide arsinique peut, éventuellement, conditionner une diminution, mais difficilement une augmentation de la faible nature basique de la diphenylamine. On parlera par la suite de la remarquable supériorité basique de la fonction de As sur la fonction de N dans l'acide phénarsazinique. »

En définitive, pour l'acide phénarsazinique que l'on est en droit de rapprocher de l'acide anilarsinique :



Kappelmeier accorde la prépondérance basique au groupement arsonium sur le groupement ammonium. Son raisonnement se ramène à ceci :



A la lumière du tableau de la page 28, un raisonnement analogue permet de conclure à la supériorité basique de $-\text{AsO}^3\text{H}^2$ sur $-\text{NH}^2$ dans l'acide anilarsinique.

Nous avons vu qu'un groupement électropositif tel que CH^3 , CH^3CONH , qui augmente le P_{Ka} de 0,18 et 0,17 par rapport à l'acide phénylarsinique, exalte la basicité de $-\text{AsO}^3\text{H}^2$ de telle sorte que la précipitation des chlorures d'arsoniums correspondants a lieu dans des liqueurs ClH de concentrations inférieures à 12 N. On est fondé à croire que le groupement NH^2 , dont l'action sur le P_{Ka} est bien plus grande (l'augmentation de P_{Ka} est de 0,62) provoquera un accroissement de la basicité de $-\text{AsO}^3\text{H}^2$ tel, que la précipitation du chlorure d'arsonium qui a lieu dans des solutions ClH 7 à 7,5 N pour $[\text{CH}^3\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})^3]\text{Cl}$, se fera dans des solutions chlorhydriques beaucoup moins concentrées. Or, l'analyse montre que le premier accident de la courbe de solubilité de l'acide anilarsinique, pour des concentrations de 3,5 à 4 N, correspond à la précipitation d'un monochlorure (voir p. 64). Ceci n'est point pour nous surprendre, le raisonnement précédent permettait de s'attendre, pour des concentrations de cet ordre, à la précipitation d'un chlorure de p. aminophényltrihydroxyarsonium :



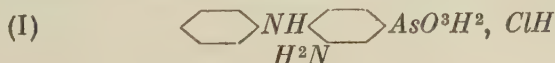
D'autre part, on sait que, au cours de la neutralisation de la *p.* phénylènediamine $H^2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH^2$, la basicité de la première des fonctions amines saturées est exaltée par rapport à l'aniline et la deuxième considérablement affaiblie. Etant donnée l'analogie de $—AsO^3H^2$ avec $—NH^2$, on est en droit de penser que la basicité de NH^2 de l'acide anilarsinique est diminuée à l'instar de celle de la deuxième fonction amine de la *p.* phénylènediamine. D'ailleurs, les considérations du précédent paragraphe mises à part, on ne peut pas admettre, inversement, que ce soit la fonction basique de $—AsO^3H^2$ qui, jouant le rôle de la deuxième fonction amine de la *p.* phénylènediamine, se trouve diminuée par rapport à la basicité de $—AsO^3H^2$ de l'acide phénylarsinique. Dans ce cas, en effet, la formation du dichlorure d'acide anilarsinique (qui contient forcément un chlorure de la fonction arsonium) ne pourrait pas avoir lieu dans des solutions aqueuses de ClH de concentration inférieure à 12 *N*. On peut même affirmer que ce dichlorure ne pourrait pas être préparé à partir de l'acide chlorhydrique le plus concentré du laboratoire, soit environ 12,3*N*. Bien au contraire, nous avons vu que le dichlorure prend naissance dans des liqueurs ClH 8 à 9 *N* (voir courbe p. 23), ce qui montre bien, en dehors de toute hypothèse, que la basicité de $—AsO^3H^2$ se trouve augmentée du fait de la présence en para de NH^2 ; ce dernier doit donc être le groupement qui, de même que la deuxième fonction amine de la *p.* phénylènediamine, a sa basicité fortement amoindrie.

En résumé, comme pour l'acide phénarsazinique, dans la molécule d'acide anilarsinique :

- a) $—NH^2$ exalte la fonction basique de $—AsO^3H^2$
- b) $—AsO^3H^2$ diminue la fonction basique de $—NH^2$.

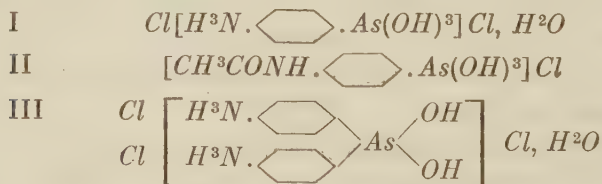
Ces deux actions concourent à la prépondérance basique de $—AsO^3H^2$ sur NH^2 dans cet acide.

La très facile hydrolyse du chlorure d'acide anilarsinique est peut-être en relation avec ces faits. Bertheim (*loc. cit.*) en fait mention : « le chlorhydrate d'acide anilarsinique ne donne pas une solution claire dans l'eau par suite de sa décomposition par hydrolyse. » A ce sujet, il est curieux de remarquer que le chlorhydrate de l'acide *m.* amino *p.* phénylamino-phénylarsinique paraît encore plus hydrolysable que le précédent.



Voici ce que dit son auteur, H. Barber [28] : « Ce monochlorhydrate est facilement hydrolysé par l'eau et perd lentement ClH à l'air. » Il semble donc que, malgré les deux fonctions amines de cet acide, sa basicité soit moins grande que celle de l'acide *p.* aminophénylarsinique : $(II)H^2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot AsO^3H^2$ dont le monochlorhydrate ne se dissocie pas à l'air. Ce fait, très anormal si on considère ces corps comme des chlorhydrates d'amines, s'explique au contraire très aisément si on admet que ce sont des chlorures d'arsonium. En effet, dans l'acide anilarsinique l'influence de $-NH^2$ sur $-AsO^3H^2$ en para est considérable, dans l'acide (1) le groupement en para n'est plus qu'une amine diphenylée dont l'action doit être infiniment plus faible que celle d'une amine primaire; d'autre part, le groupement NH^2 que contient encore cette molécule est placé en méta et son action dans cette position doit être peu importante. Ainsi, la somme des actions de C^6H^5NH en para et NH^2 en méta doit être inférieure à celle de NH^2 en para, c'est ce qui explique, dans l'hypothèse du chlorure d'arsonium, que malgré l'accumulation de deux fonctions amines dans sa molécule, l'acide (I) est moins basique que l'acide (II).

A l'appui de notre hypothèse, l'étude comparative de la dissociation thermique des trois chlorures suivants, apporte un argument de poids :



Le premier de ces corps possède un Cl lié à l'arsonium et un Cl lié à l'ammonium, le deuxième ne possède qu'un Cl lié à l'arsonium et le troisième deux Cl liés à l'ammonium et un Cl lié à l'arsonium.

Mode opératoire. — Une nacelle est exactement pesée vide puis avec 200 à 500 mgr. de la substance à étudier. Elle est introduite dans le tube intérieur d'un réfrigérant R (fig. 4) légèrement incliné sur l'horizontale. Un des orifices O^1 de ce réfrigérant est adapté sur un ballon B contenant de l'eau que l'on amène à l'ébullition. Un réfrigérant R^1 est placé sur l'autre orifice O^2 . La vapeur d'eau qui se condense dans le manchon du réfrigérant R y maintient une tempé-

érature de 100° . Le tube intérieur est parcouru par un courant d'air très soigneusement séché sur ponce sulfurique et phosphorique. A la sortie cet air barbote dans une solution nitrique de NO^3Ag . On

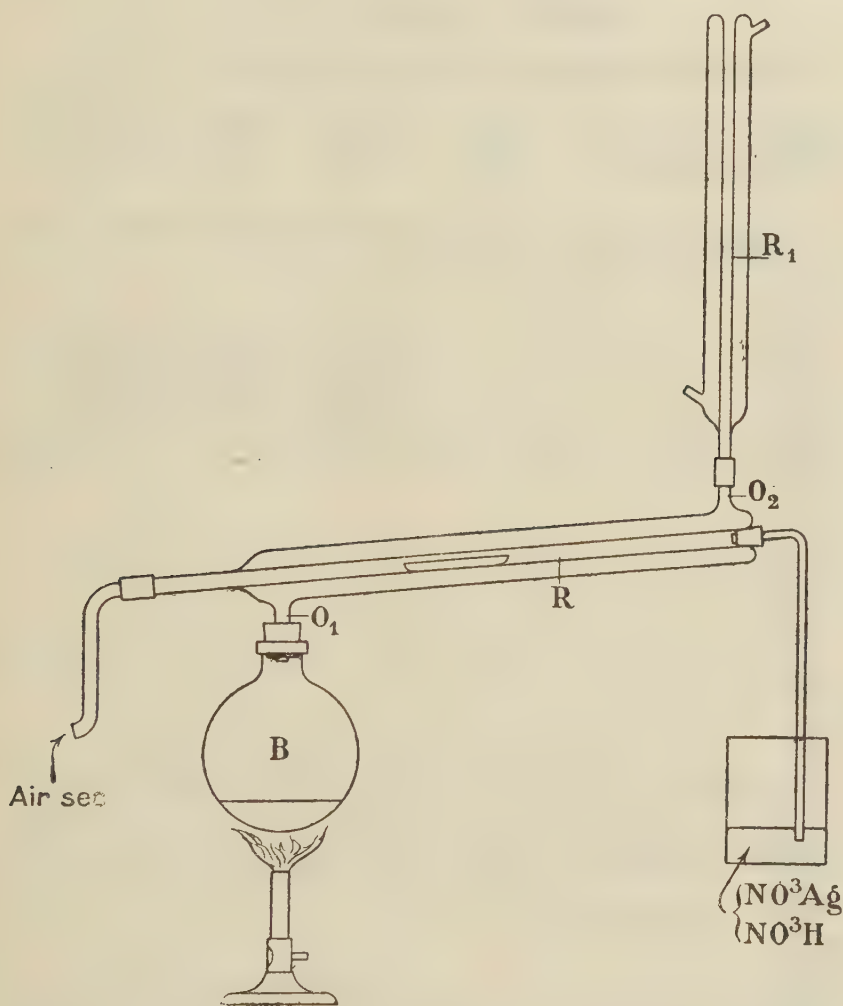


Fig. 4.

suit, en fonction du temps, la perte de poids de la substance en effectuant des pesées à intervalle régulier. En fin d'opération, ClH dégagé peut être dosé par pesée de ClAg précipité dans le vase A.

COURBES DES PERTES DE POIDS.

I. — Dichlorure de *p.* ammoniumphényltrihydroxyarsonium.



Quantité introduite dans la nacelle : 622 mgr. 5.

Temps	15 m.	45 m.	1 h. 45	2 h. 45
Pertes de poids en mgr....	108,1	109,9	111,3	112,8
Perte par molécule.....	53,3	54,1	54,9	55,7

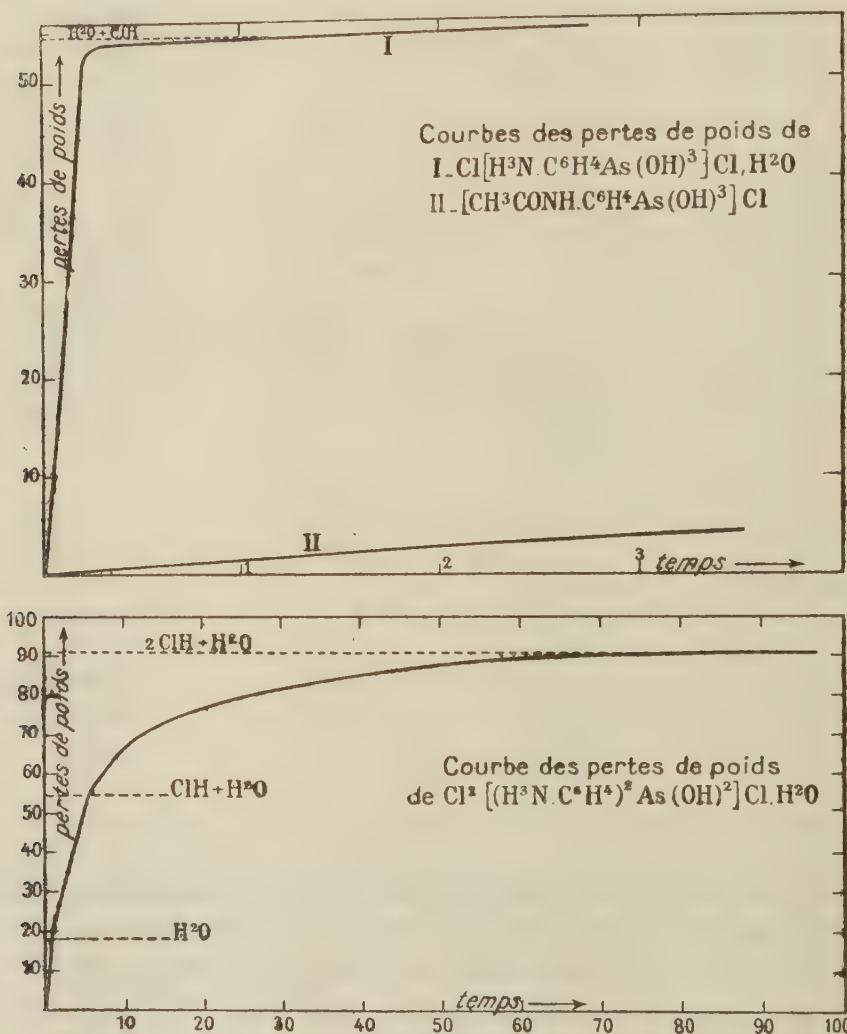
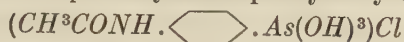


Fig. 5.

La perte correspondant à $ClH + H^2O$ par molécule serait de 54 mgr. 5.

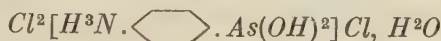
II. — Chlorure de *p.* acétylaminophényltrihydroxyarsonium.



Quantité introduite dans la nacelle : 445 mgr. 2.

Temps	30 m.	1 h.	1 h. 30	2 h.	2 h. 30	3 h.	3 h. 30
Pertes de poids en mgr.	1,5	2,5	3,7	4	4,8	5,5	6,2
Perte par molécule....	1	1,65	2,45	2,65	3,18	3,65	4,1

III. — Trichlorure de di-*p.* ammoniumphényl-dihydroxyarsonium.



Quantité introduite dans la nacelle : 323 mgr. 4.

Temps en heures..	1/2	1	1,30	2	3	4,15	5,15	7	10	26	38,30	62	87
Pertes en mgr.....	14,8	17,3	19,8	22,9	28,4	37,8	41,8	46,1	51,8	61,3	65,3	69	69,7
Perte par molécule.	19,2	22,4	25,65	29,7	36,7	49	54,3	59,8	67,1	79,5	89	88	90,2

La perte correspondant à $2 ClH + H^2O$ par molécule, serait de 91.

Le dichlorure de *p.* ammoniumphényltrihydroxyarsonium abandonne très rapidement sa molécule d'eau de cristallisation et 1 molécule ClH , après quoi son poids demeure à peu près constant.

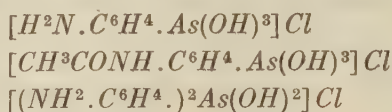
Le chlorure de *p.* acétylaminophényltrihydroxyarsonium ne subit que très lentement une faible perte de poids.

Enfin, le trichlorure de di-*p.* ammoniumphényl-dihydroxyarsonium perd d'abord 1 molécule H^2O (de cristallisation) et une première molécule ClH , puis, plus lentement, une deuxième molécule ClH , et son poids devient constant.

Ces observations se résument dans le tableau suivant :

Corps examiné	Cl à l'arsonium	Cl à l'ammonium	Cl perdus	Cl conservés
$Cl [H^3N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot As(OH)^3] Cl, H^2O..$	1	1	1	1
$[CH^3CONH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot As(OH)^3] Cl..$	1	0	0	1
$Cl \left[\begin{array}{c} H^3N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ H^3N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \cdot As(OH)^2 \right] Cl, H^2O$	1	2	2	1

La colonne des *Cl* perdus est identique à la colonne des *Cl* fixés à l'ammonium que possédaient les corps examinés, la colonne des *Cl* conservés est identique à la colonne des *Cl* fixés à l'arsonium. La conclusion s'impose : c'est le *Cl* fixé à l'arsonium qui a la stabilité thermique la plus grande, les trois monochlorures restant sont donc des monochlorures d'arsoniums de formules :

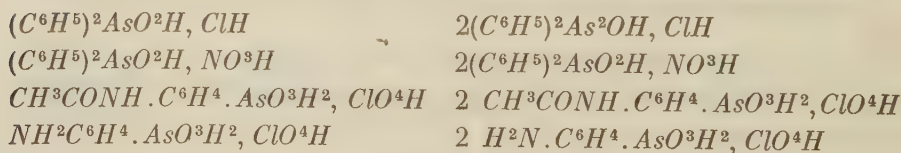


Enfin, des considérations d'analogie tirées de l'étude des perchlorates des acides arsiniques, apportent un nouvel argument en faveur de la prépondérance basique de AsO^3H^2 sur NH^2 dans l'acide anilarsinique. Remarquons, en premier lieu, que $—AsO^3H^2$ est susceptible de fixer l'acide perchlorique. Ceci résulte de la possibilité de préparer les perchlorates des acides naphtylarsinique et *p.* acétylaminophénylarsinique. Cependant, alors qu'il est possible de fixer 2 molécules d'acide chlorhydrique sur l'acide anilarsinique, les essais pour fixer 2 molécules d'acide perchlorique ont échoué. La combinaison obtenue, de composition : 1 mol. ac. anilarsinique, 1 mol. ClO^4H donne, par hydrolyse, un deuxième perchlorate de composition :



Dans les mêmes conditions, l'acide *p.* acétylaminophénylarsinique donne deux perchlorates de compositions identiques.

Il y a là une remarquable analogie de composition et de processus d'hydrolyse entre ces deux séries de perchlorates et les deux séries de chlorures et de nitrates que donne l'acide diphénylarsinique.



Les chlorhydrates et nitrates d'acide diphénylarsinique admettent une formule du type arsonium ainsi que les perchlorates d'acide *p.* acétylaminophénylarsinique; il paraît légitime d'attribuer aux perchlorates d'acide anilarsinique une formule identique et non une formule de perchlorates d'amine.

En résumé,

a) L'analogie avec l'acide phénarsazinique dont le chlorure est considéré par Kappelmeier comme un chlorure d'arsonium,

b) L'accroissement de la fonction basique de $—AsO^3H^2$ par $—NH^2$ en para, mise en lumière par le tableau de la page 21, et la diminution de la fonction amine de NH^2 ,

c) L'hydrolyse profonde du monochlorhydrate d'acide anilarsinique et sa comparaison avec celle du monochlorhydrate de l'acide *m. amino-p. phénylaminophénylarsinique*,

d) La comparaison des dissociations thermiques de 3 chlorures contenant des *Cl* fixés à l'ammonium et des *Cl* fixés à l'arsonium,

e) Les analogies de formules et d'hydrolyse des perchlorates d'acide anilarsinique, d'acide *p. acétylaminophénylarsinique* et des chlorures et nitrates d'acide diphénylarsinique, sont autant de raisons permettant de conclure à la prépondérance basique de $—AsO^3H^2$ sur NH^2 dans l'acide anilarsinique.

CHAPITRE TROISIÈME

Réactions dans lesquelles les sels d'arsonium jouent un rôle.

Décomposition thermique.

Un même schéma de décomposition thermique peut être mis en évidence chez tous les halogénures d'arsoniums que nous avons mentionnés dans le chapitre I. D'une manière générale, As qui avait la valence 5 dans l'halogénure d'arsonium, passe à la valence 3, tandis que l'halogène, qui faisait figure d'ion négatif, est éliminé avec un des radicaux alcoyles ou aryles de l'ion arsonium. Nous avons vu l'importance de cette décomposition pour la justification de la formule du type arsonium. Avant de décrire la décomposition thermique des chlorures d'aryltrihydroxyarsoniums, nous rappellerons brièvement les observations faites par divers auteurs dans les autres séries d'arsenicaux.

Lorsqu'on chauffe les halogénures de tétra(alcoyl)arylarsonium la réaction inverse de leur formation a généralement lieu :



En ce qui concerne les dérivés tertiaires, nous examinerons successivement les halogénures : de tri(alcoyl)arylarsoniums (R^3AsX) X , de tri(alcoyl)arylcyanarsoniums (R^3AsCN) X , de tri(alcoyl)arylhydroxyarsoniums (R^3AsOH) X .

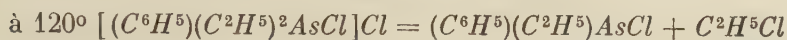
A 280°, le chlorure de triphénylchlorarsonium (1) se décompose de la manière suivante [29] :



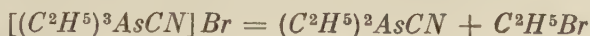
(1) Ordinairement appelé dichlorure de triphénylarsine. Nous rappelons que dans tout l'exposé bibliographique suivant, les résultats obtenus par différents auteurs sont tous reportés ici avec la notation du type arsonium que nous avons adoptée.

L'iodure $[(CH^3)^3AsI]I$ suit la même décomposition [30].

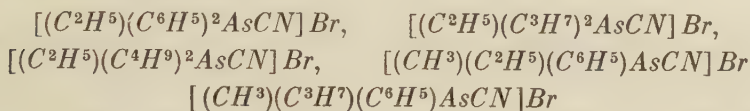
Lorsque des radicaux alcoyles et aryles se trouvent simultanément dans l'ion arsonium, c'est le radical alcoyle qui s'élimine avec l'halogène [31].



Le bromure de triéthylecyanarsonium se décompose avec formation de diéthylecyanarsine et de bromure d'éthyle [32 et 33].

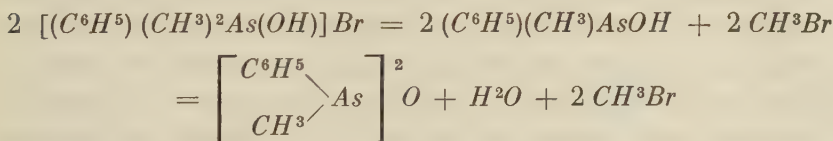


Les décompositions de :



ont été étudiées par ces auteurs. Lorsque l'ion arsonium contient à la fois des radicaux alcoyles et aryles, c'est généralement le radical alcoyle le plus petit qui part avec l'halogène.

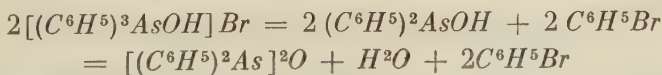
La dégradation des bromures de diméthylphénylhydroxyarsonium et de triphénylhydroxyarsonium a fait l'objet d'une étude complète de Steinkorpf et Schwen [34]. Pour le premier de ces bromures, à côté de la réaction ordinaire :



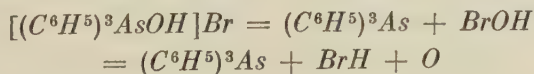
il observe la formation de :



De même, pour le bromure de triphénylhydroxyarsonium, la réaction générale :

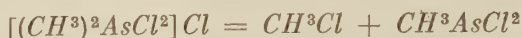


s'accompagne de :



Parmi les arsenicaux secondaires, nombreux sont les halogénures

de di(alcoyl)aryldihalogénarsonium dont la décomposition thermique a été décrite. On peut citer la décomposition à 40°-50° du chlorure de diméthylchlorarsonium [35] :



A côté de la décomposition régulière du chlorure de diphenylchlorarsonium, qui se produit à 200°, en tube scellé :



on observe, dans un courant de CO_2 , la scission suivante [36] :



La première observation sur la décomposition des sels d'arsoniums $(R^2As(OH)^2)X$ est de Michaelis et Paetow [37], elle est relative à l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide dibenzylarsinique. Ces auteurs observent la formation quantitative d'acide arsénieux ; ils identifient le chlorure de benzyle et probablement le toluène. Le chlorure de benzyle doit évidemment provenir de la décomposition du chlorure de dibenzylhydroxyarsonium suivant l'équation :

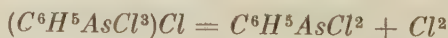


Kappelmeier [19], pour justifier la formule du type arsonium qu'il attribue à la combinaison d'acide diphenylarsinique et de ClH , en étudie la décomposition thermique. Dans les produits de la réaction, il identifie : le chlorobenzène, l'oxyde de phenylarsine. Il note également que les sels de composition $2 (C^6H^5)^2AsO^2H, ClH$ se dégradent de la même manière avec production de chlorobenzène.

La décomposition thermique des arsoniums primaires $(R.AsX^3)X$, $(R.As\begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ X \end{smallmatrix})X$, a fait l'objet de quelques travaux. Le chlorure de méthyltrichlorarsonium se décompose déjà à 0° suivant le schéma habituel :



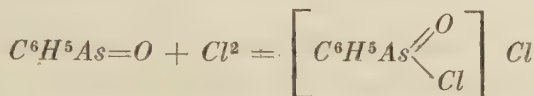
Baeyer [38], tandis que le chlorure de phenyltrichlorarsonium, à côté de cette décomposition normale, se dissocie en vase ouvert en phenyldichlorarsine et chlore [39 et 40] :



Le cas des oxychlorures suivants :

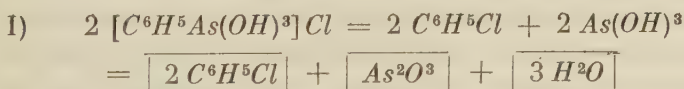


est intéressant. Leur décomposition thermique donne lieu à la formation de chlorobenzène ou de chlorotoluène et $AsOCl$. Elle tend donc à faire admettre pour ces combinaisons, les formules $[C^6H^5As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}]Cl$ et $[CH^3 \cdot \langle \text{hexagon} \rangle \cdot As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}]Cl$. Ici O serait lié à As par une liaison de coordinance, ce qui, d'ailleurs, est en accord avec le mode de formation de ces oxychlorures [41] :

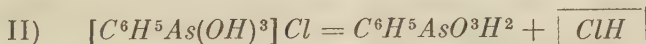


DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES CHLORURES D'ARYLTRIHYDROXY-ARSONIUMS.

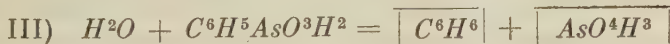
A. Chlorure de phényltrihydroxyarsonium. — Lorsqu'on chauffe sans précaution spéciale $[C^6H^5As(OH)^3]Cl$ dans un ballon à distiller, vers 200-250°, on sent, dans le distillat, l'odeur caractéristique du chlorobenzène. Mais, dans ces conditions, la majeure partie du chlorure est dissocié en acide phénylarsinique et ClH . En tube scellé, la dégradation commence vers 230°, elle est très active vers 300°. On a identifié dans les produits de la réaction : As^2O^3 , H^2O , un peu de ClH , et d'acide arsénique AsO^4H^3 , enfin, un mélange de chlorobenzène et d'un peu de benzène. Les équations suivantes représentent le cours de la décomposition :



En même temps, et probablement sous l'influence de l'eau que libère la réaction I, une légère dissociation se produit :



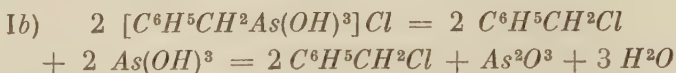
L'acide phénylarsinique libéré subit alors à 250° la dissociation signalée par Rasuwajeff et Koton [42].



Les substances identifiées sont encadrées dans les équations précédentes.

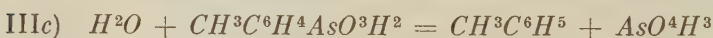
La réaction I est largement prépondérante, suivant les cas, elle intéresse des 2/3 aux 6/7 du chlorure de phényltrihydroxyarsonium ; les réactions II et III ne portent donc que sur une fraction peu importante de la substance.

B. Chlorure de benzyltrihydroxyarsonium. — Dehn et Mac Grath [49] ont étudié l'action de ClH concentré sur l'acide benzylarsinique. La formation de chlorure de benzyle et d'acide arsénique observée par ces auteurs, provient de la décomposition thermique du chlorure de benzyltrihydroxyarsonium formé dans ces conditions :



C. Chlorure de *p*.méthylphényltrihydroxyarsonium. — La décomposition thermique, en tube scellé, entre 250° et 300°, du chlorure de *p*.méthylphényltrihydroxyarsonium, donne lieu aux mêmes réactions que le chlorure de phényltrihydroxyarsonium. On doit remarquer toutefois que la réaction

Ic) $2 [CH^3C^6H^4As(OH)^3]Cl = 2 CH^3C^6H^4Cl + As_2O^3 + 3 H^2O$
n'est plus prépondérante. Ce sont les réactions IIc et IIIc qui dominent :



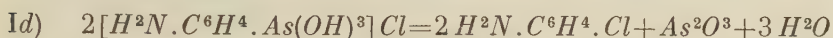
Mais, contrairement au cas de l'acide phénylarsinique, on ne retrouve pas ou peu d'acide arsénique ; en fin de décomposition presque tout l'arsenic est sous la forme trivalente. D'autre part, on constate la formation de produits charbonneux et le rendement en chlorotoluène + toluène est mauvais. Ceci s'explique par le fait que l'acide arsénique formé dans l'équation IIIc, oxyde une partie du toluène et passe à l'état d'acide arsénieux. Nous avons pu vérifier qu'une solution d'acide arsénique est réduite par chauffage en tube scellé avec du toluène.

D. Dichlorure de *p*.ammoniumphényltrihydroxyarsonium. — Nous avons vu déjà, p. 26, que la molécule ClH fixée à l'ammonium est la première dissociée dès 100°. Cette dissociation doit évidemment se produire en premier lieu lorsqu'on étudie la décomposition thermique du dichlorure de *p*.ammoniumphényltrihydroxyarso-

nium, en tube scellé. C'est donc, en réalité, la dégradation du monochlorure de *p*.aminophényltrihydroxyarsonium que l'on observe. Mais ce dernier doit, lui aussi, subir assez facilement la dissociation suivante :

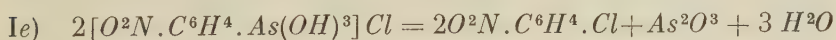


car, dans les produits de décomposition, on observe la formation de chlorhydrate d'aniline, As^2O^3 , H^2O et ClH . Nous avons pensé qu'un excès de ClH limiterait la réaction IId, et permettrait à la réaction Id de se manifester de manière sensible avant que tout le chlorure de *p*.aminophényltrihydroxyarsonium soit dissocié.



Et, de fait, la décomposition en tube scellé, faite à 180°-200° en présence de ClH , a permis d'observer la formation de *p*.chloraniline en quantité d'autant plus importante que la quantité de ClH introduite est plus grande.

E. Chlorure de *p*.nitrophényltrihydroxyarsonium. — Des essais ont d'abord été tentés pour décomposer ce chlorure dans un courant de ClH sec, en vase ouvert. Le chlorure fond au-dessous de 100°, puis, la température augmentant, un dégagement gazeux important se produit au sein du chlorure liquide, et la substance reprend l'état solide. L'aspect est alors celui de l'acide *p*.nitrophénylarsinique ; vers 275°-300° une déflagration se produit. Il est évident que la dissociation du chlorure en ClH et acide *p*.nitrophénylarsinique, a eu lieu au moment où le dégagement gazeux s'est produit au sein de la masse fondue. En tube scellé, chauffé 5 heures entre 220° et 250°, le chlorure de *p*.nitrophényltrihydroxyarsonium se décompose lentement et incomplètement avec formation de *p*.chloronitrobenzène.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. Chlorure de phényltrihydroxyarsonium. — 10 gr. de chlorure de phényltrihydroxyarsonium sont introduits dans un tube de verre épais ; ce tube est scellé, puis maintenu dans un four, à l'intérieur d'une gaine de protection. Après 4 heures de chauffage entre 155° et 165°, le tube retiré du four, est examiné après refroidisse-

ment. Il contient le chlorure à l'état liquide, sans paraître avoir subi aucune altération. Après un nouveau séjour au four durant 4 heures entre 200° et 220°, la décomposition s'est produite partiellement ; deux couches liquides de densités différentes apparaissent au-dessus d'une phase solide. La couche la moins dense, de couleur jaunâtre, forme un petit ménisque, la phase solide est peu importante. Pour terminer la décomposition, le tube est chauffé de nouveau durant 4 heures en laissant la température s'élever à 300°-320°. La phase solide et la couche liquide supérieure ont beaucoup augmenté. Après avoir soigneusement décanté, le liquide jaune surnageant est séparé, séché et pesé ; rendement : 4 gr. 3, la décomposition totale en chlorobenzène aurait donné 4 gr. 7 de produit.

Le dosage de chlore (chlore à la chaux), dans cette liqueur, accuse une teneur en chlore de 27,2 %, or le taux de chlore dans C^6H^5Cl est 31,5 %. En prévision d'un mélange, une distillation fractionnée a été faite ; les premières portions, environ 1/7, passent à 81°, puis la température de distillation s'élève, et le reste passe à 130° (point d'ébullition du chlorobenzène). Un dosage de chlore (à la chaux), sur cette fraction, accuse d'ailleurs 31,7 % de chlore pour 31,5 théorique.

Le dosage de As^{III} , As^V , Cl^- libre a été fait sur d'autres essais. Quantitativement, les résultats varient sensiblement d'une expérience à l'autre, ils restent toutefois aux environs de ceux qui sont décrits dans l'essai type suivant :

Chlorure de phényltrihydroxyarsonium introduit : 3 gr. 75.

As^{III} trouvé : 770 mgr.

As total trouvé : 1.120 mgr. As total introduit : 1.180 mgr.

As^V trouvé : 1.120-770 = 350 mgr.

Cl^- libre trouvé : 184 mgr. Cl^- total introduit : 558 mgr.

Cl combiné (chlorobenzène) : 558 — 184 = 374 mgr.

L'arsenic se retrouvant sous la forme pentavalente en fin de décomposition appartient à l'acide arsénique AsO^4H^3 . Pour le montrer, une partie des eaux-mères obtenues en reprenant les produits de décomposition par la soude, est acidifiée par NO^3H . L'addition d'un excès de NO^3Ag précipite complètement le chlore libre. Une addition convenable de soude permet de précipiter l'arséniate d'argent rouge brique : AsO^4Ag^3 . Cet arséniate est filtré, séché, et son taux

d'arsenic et d'argent est déterminé. *As* trouvé : 16,15 %, calculé 16,19 % pour AsO^4Ag^3 ; *Ag* trouvé : 69,2 %, calculé 69,9 %.

L'importance relative des réactions I, II, III, peut se déduire :

- a) du titre en *Cl* du mélange chlorobenzène + benzène. Soit *X* le nombre de centimètres cubes de chlorobenzène pour 1 cm³ de benzène, on a :

$$\frac{X \cdot 31,5}{X + 1} = 27,2 \text{ d'où } X = 6,3. \text{ Il y aurait donc, dans cet exemple,}$$

6,3 fois plus de chlorobenzène que de benzène dans le mélange, la réaction I intéresserait donc $6,3/7,3 = 0,86$ du chlorure total.

- b) On peut arriver à un résultat analogue en faisant le rapport As^{III}/As^V , ou *Cl* combiné / *Cl*⁻ total. On voit que dans le dernier exemple, ces deux rapports sont égaux à 0,7 et, par suite, légèrement différents du rapport obtenu dans la première expérience.

B. Acide *p*.méthylphénylarsinique. — 2,431 gr. de chlorure de *p*.méthylphényltrihydroxyarsonium sont placés en tube scellé, pendant 3/4 d'heure dans un four, entre 280° et 300°. La décomposition paraît complète ; le tube contient une partie solide blanche, une partie goudronneuse noire, et un liquide fortement coloré. La pointe capillaire, cassée dans l'eau, laisse dégager des gaz à réaction non acide. La masse est reprise par 50 cm³ de soude *N* et soumise à un entraînement à la vapeur. Des gouttelettes se séparent de l'eau d'entraînement. Ces gouttelettes sont épuisées à l'éther, la solution étherée est séchée et l'éther chassé. Cette liqueur, réunie à d'autres provenant d'opérations antérieures, est distillée. Les premières portions, environ les 5/6, passent à 110° (point d'ébullition du toluène), le reste, à 162° (chlorotoluène 163°). Les eaux-mères, après entraînement à la vapeur, sont recueillies soigneusement et ajustées à 230 cm³. As^{III} , As^V et *Cl*⁻ libre sont dosés dans cette liqueur.

As^{III} trouvé : 662 mgr.

As total trouvé : 670 mgr. + 48 mgr. dans la matière goudronneuse = 718 mgr.

As total introduit : 722 mgr.

As^V trouvé : $770 - 662 = 8$ mgr.

Il ne reste donc que fort peu d'arsenic pentavalent. C'est que, dans ce cas, l'acide arsénique formé dans la réaction III s'est réduit aux dépens de la matière organique.

Cl- libre trouvé : 280 mgr. *Cl*- total introduit : 342 mgr.
Cl combiné (*p*.chlorotoluène) : 342 — 280 = 62 mgr.

La réaction *Ib* a donc porté sur $62/342 = 0,18$ du produit total introduit. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par le taux de *Cl* du mélange chlorotoluène + toluène. Trouvé 4,8 % de chlore ; par suite, si *x* est le nombre de centimètres cubes de chlorotoluène pour 1 cm³ de toluène, on aura : $\frac{x \cdot 29,2}{x + 1} = 4,8$, d'où *x* = 0,19.

D. Dichlorure de *p*.ammoniumphényltrihydroxyarsonium. — Un premier essai de décomposition thermique en tube scellé effectué entre 115° et 120° a montré qu'à cette température la dégradation n'a pas lieu. Elle commence vers 150° et est active vers 200°. Parmi les expériences que nous avons effectuées, nous décrirons la suivante :

Poids de dichlorure mis en tube scellé : 2.226 mgr.

Température de décomposition : 215°-230°. Temps de chauffage : 1 heure 1/4.

Le tube est cassé dans 50 cm³ de soude normale, et le tout est soumis à un entraînement à la vapeur. Les eaux d'entraînement, additionnées de sel marin, sont épuisées à l'éther ; cet éther distillé, abandonne une gouttelette huileuse à forte odeur d'amine dont on peut faire l'anilide acétique. Le point de fusion de cette anilide, 113°, est celui de l'acétalidine, l'amine obtenue est donc l'aniline. Les eaux-mères, après entraînement à la vapeur, sont recueillies avec soin et ajustées à 250 cm³ en vue du dosage de *As*^{III}, *As*^V et *Cl*- libre.

As^{III} trouvé : 518 mgr.
As total trouvé : 535 mgr. *As* total introduit : 542 mgr.
As^V trouvé : 17 mgr.

Presque tout l'arsenic introduit se retrouve à l'état trivalent ; ceci provient de ce que *AsO*⁴*H*³, formé suivant l'équation III d, est réduit aux dépens de la matière organique.

Cl- libre trouvé : 453 mgr.
Cl- introduit : 513 mgr.

Une partie du chlore se retrouve combiné, probablement sous la forme de *p*.choraniline, comme le montrent les expériences suivantes : Quelques centimètres cubes d'une solution de *ClH* saturée à température ordinaire, dans une expérience, et saturée à 0° dans

une autre, sont introduits en même temps que le dichlorure, dans le tube scellé. Après chauffage vers 200°, on constate la formation, à côté d'aniline, entraînée la première par la vapeur, de petites aiguilles de *p*.chloraniline (F. 70° 71°) en quantité d'autant plus grande que la solution introduite dans le tube scellé est plus concentrée en *ClH*.

E. Chlorure de *p*.nitrophényltrihydroxyarsonium. — 3,5 gr. de chlorure, mis en tube scellé, sont chauffés 3 heures entre 250° et 260°. La matière contenue dans le tube est reprise par 50 cm³ de soude normale, puis épuisée à l'éther. La solution étherée est séchée et l'éther chassé. Il reste un liquide brun à forte odeur de *p*.chloro-nitrobenzène, duquel, lors du refroidissement, se séparent des cristaux fondant à 80° (point de fusion de *Cl*..*NO*²).

Action de l'acide bromhydrique sur les acides monoarylsarsiniques.

Le groupement *AsO*³*H*² des acides monoarylsarsiniques est remplacé par *Br* lorsqu'on chauffe ces acides avec une solution concentrée d'acide bromhydrique. La première observation est due à Benda [43]. Cet auteur obtient la 4-bromo, 2-6-dinitroaniline par action de *BrH* sur l'acide 3-5-dinitro-4aminophénylsarsinique. Cette réaction a été utilisée par Montagu Alexandra Philipps [44] comme mode de préparation de certains bromures d'aryles. Les acides arsiniques sont portés à l'ébullition quelques minutes avec 3 à 4 fois leur poids de *BrH* concentré, *d* = 1,445. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Acides	Produit formé	PF	R'
3nitro-4aminophénylsarsinique	4bromo-2nitroaniline	111°	97
4nitro-3aminophénylsarsinique	5bromo-2nitroaniline	153°	96
3nitro-4méthylaminophénylsarsinique	4bromo-2méthylaniline	102°	92
4nitro-3méthylaminophénylsarsinique	5bromo-2méthylaniline	112°	80
3nitro-4hydroxyphénylsarsinique	mélange de nitrophénols polybromés dont le 4bromo-6nitrophénol	118°	20
3amino-4hydroxyphénylsarsinique	4bromo-2aminophénol qui, acétylé fond à	177°	20
3acétamido-4hydroxy			
3-5dinitro-4amidophénylsarsinique	4bromo-2-6dinitroaniline	160°	96

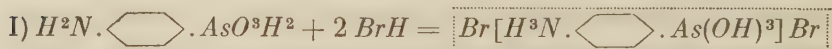
L'acide 6-nitro-3aminophénylarsinique ne présentait pas de décomposition après 3 heures d'ébullition.

Schuster [45] propose l'emploi de cette réaction pour la caractérisation des acides arsiniques. Après ébullition avec l'acide bromhydrique $d = 1,75$, il fait un entraînement à la vapeur et obtient, dans ces conditions, les résultats suivants :

Acides	Produits formés	R°
<i>o</i> .nitrophénylarsinique	<i>o</i> .nitrobromobenzène	86
<i>p</i> .nitrophénylarsinique	<i>p</i> .nitrobromobenzène	
<i>p</i> .aminophénylarsinique	<i>p</i> .bromaniline	72
<i>p</i> .chlorophénylarsinique	<i>p</i> .chlorobromobenzène	91
phénylarsinique	bromobenzène	40 à 42
<i>p</i> .tolylarsinique	<i>p</i> .bromotoluène	47

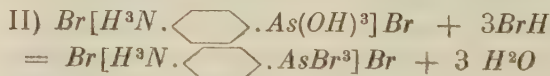
Ces différents auteurs se sont bornés à signaler le remplacement du groupement AsO^3H^2 par l'halogène, en fait la réaction est assez compliquée, les dérivés du type arsonium et leur décomposition thermique (v. p. 38 et suivantes) y jouent un rôle très important. Nous avons fait une étude complète de la réaction, isolé et identifié les produits intermédiaires, ce qui nous a permis d'en préciser le cours.

Avec l'acide anilarsinique, il y a d'abord formation du bromure de *p*.ammoniumphényltrihydroxyarsonium :



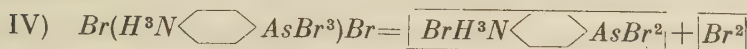
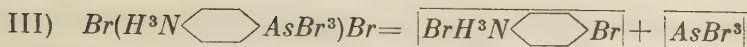
A la vérité, bien que le dichlorure correspondant ait été isolé (p. 63), nous n'avons pas pu obtenir ce dibromure pur. Il est toujours souillé des bromhydrates de 4bromaniline et 2-4 dibromaniline provenant des réactions suivantes qu'il ne nous a pas été possible d'empêcher entièrement.

L'acide bromhydrique en excès agit comme réducteur sur ce dibromure et remplace les oxhydriles par des atomes de brome.

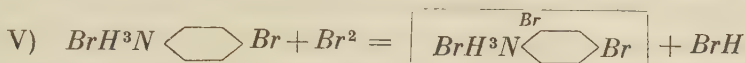


Il est normal d'envisager la formation de ce tétrabromure, tout à fait analogue à celle de la tétraiodarsine $IH^3N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot AsI^4$ obtenue par action de IH sur $H^2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot AsO^3H^2$ et signalée par Patta et Caccia [46].

La tétrabromarsine formée subit les deux décompositions signalées par La Coste et Michaélis pour la phényltétrachlorarsine [36].



Le brome, libéré dans la réaction IV, réagit alors sur le bromhydrate de 4bromaniline formé dans la réaction III, pour donner du bromhydrate de 2-4dibromaniline.



En résumé, le dibromure d'acide anilarsinique a été isolé impur ; l'existence du bromhydrate de *p*.aminophényldibromarsine a été démontrée, les bromhydrates de 4bromaniline et 2-4dibromaniline ainsi que AsBr^3 ont été isolés ; enfin la couleur rouge du brome se manifeste pendant la réaction. Nous avons encadré, dans les réactions précédentes, les formules des corps dont l'existence a été prouvée.

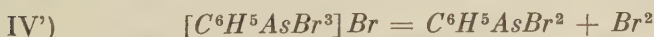
L'acide phénylarsinique donne lieu aux mêmes réactions à l'exception de la cinquième. Le bromure de phényltrihydroxyarsonium formé dans la réaction I' n'a pas pu être isolé, mais l'existence du chlorure correspondant (v. p. 60) permet d'en envisager la formation.



C'est également par analogie avec la formation de $\text{IH}^3\text{N} \langle \rangle \text{AsI}^4$ par action de *IH* sur l'acide anilarsinique que l'on peut admettre la formation de la tétrabromarsine par action réductrice de *BrH* sur les oxydrides du bromure de phényltrihydroxyarsonium.



Les deux décompositions décrites par La Coste et Michaélis [36] doivent s'appliquer à la bromarsine.



Le bromobenzène, le tribromure d'arsenic, la phényldibromarsine ont été isolés, les vapeurs rouges du brome apparaissent pendant la réaction.

Il est à noter que la décomposition du bromure de phényltribromarsonium se fait principalement suivant l'équation IV', avec formation prépondérante de phényldibromarsine, alors que la décom-

position du bromure de *p.* ammoniumphényltribromarsonium a lieu surtout suivant l'équation III, le bromhydrate de *p.* aminophényldibromarsine se trouvant en très petite quantité dans les produits de la réaction dont la majeure partie est composée des bromhydrates de 4bromaniline et 2-4dibromaniline. Ces résultats expliquent pourquoi, par ébullition de l'acide anilarsinique dans l'acide bromhydrique, Schuster obtient un rendement de 72 % de bromaniline (sans compter la 2-4dibromaniline qu'il n'a pas décelée), alors que dans les mêmes conditions, l'acide phénylarsinique ne donne un rendement en bromobenzène que de 40 à 42 %. Dans ce dernier cas, en effet, la phényldibromarsine formée en quantité importante, très stable devant *BrH*, limite considérablement la formation de bromobenzène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide *p.* aminophénylarsinique. — 30 gr. d'acide anilarsinique sont triturés avec 60 cm³ d'acide bromhydrique ($d = 1,76$) à la température du laboratoire. Au début tout se prend en masse, puis il se forme une gomme qui se rassemble et se sépare. Après repos d'une nuit, la gomme devenue granuleuse est écrasée dans les eaux-mères et abandonnée encore quelques heures. Le gâteau obtenu est filtré et séché au dessiccateur, puis épuisé trois fois par 30 cm³, 20 cm³, et 10 cm³ de benzène. Après avoir chassé le benzène de lavage, par distillation à pression ordinaire, il reste encore 2 cm³ d'une huile qui, distillée sous vide, passe à 110-115° sous 20-25 mm. Ce distillat refroidi cristallise en belles aiguilles fondant à 30-31°, point de fusion du tribromure d'arsenic. Cette identification est confirmée par le taux de *Br* : trouvé 76,5 %, calculé 76,2 % pour *AsBr*³ et le taux d'arsenic : trouvé 24 %, calculé 23,8 %.

Le résidu solide, après épuisement au benzène, est dissous au bain-marie dans 100 cm³ d'eau et additionné d'un excès d'une solution saturée de *CO*³*Na*². Les amines et l'oxyde de *p.* aminophénylarsine sont précipités. Il se forme une huile qui se rassemble dans le fond du vase. Au refroidissement cette huile se durcit et donne une gomme brune. La partie aqueuse est décantée et épuisée à l'éther. La gomme est soigneusement lavée et triturée dans l'éther. Tous ces éthers de lavage sont réunis et séchés sur sulfate de soude anhydre, ils contiennent la 4bromaniline et la 2-4dibromaniline. L'éther est distillé, il reste un liquide brun qui, amorcé avec un

germe de 2-4dibromaniline, cristallise entièrement. La masse cristalline est alors traitée, au bain-marie, par 20 cm³ d'alcool éthylique. Tout se dissout. Une addition de 20 cm³ d'eau provoque la formation d'un abondant précipité. Filtré, ce précipité fournit 3,4 gr. de cristaux dont le point de fusion est 79° et le point de fusion du mélange avec la 2-4dibromaniline : 79°. Il s'est séparé une huile qui, traitée par 10 cm³ d'alcool puis 10 cm³ d'eau, précipite encore 0,7 gr. de cristaux de 2-4dibromaniline. Cette précipitation fractionnée a ainsi fourni environ 4 gr. de 2-4dibromaniline. Le reste est mis dans un ballon, additionné de soude et entraîné à la vapeur. Au début, on recueille la 4bromaniline, F. 50°, et vers la fin, un peu de 2-4dibromaniline. Les anilides acétiques de ces anilines ont été faites. La 4bromacétanilide a un point de fusion de 164°-165° et la 2-4dibromacétanilide : 141°. Un dosage de brome à la chaux donne, pour la 2-4dibromaniline, 63,75 % de *Br*, calculé 63,7 %, et pour la 4bromacétanilide : 36,8 %, calculé 37,4 %. Après lavage à l'éther, la gomme brune restante est dissoute dans la soude *N*, puis additionnée de *ClH* concentré. Au bout de 24 heures, des aiguilles de chlorhydrate de *p*.aminophénylarsine apparaissent. Les cristaux sont purifiés par une deuxième dissolution dans la soude diluée, puis reprécipités par *ClH* concentré. De belles aiguilles colorées en jaune se séparent. L'identification est faite par la détermination du taux de chlore et d'arsenic. *Cl* (à la chaux) ; trouvé 39,05 %, calculé 38,7 % pour $ClH^3N.C^6H^4.AsCl^2$; *As* : trouvé 27,1 %, calculé 27,3 %.

Acide phénylarsinique. — Un courant de brome est dirigé sur 50 gr. d'acide phénylarsinique, des vapeurs rouges prennent naissance, et peu à peu toute la masse devient liquide. Deux couches se séparent. La couche inférieure rouge est décantée puis fractionnée ; on obtient 3 portions :

a) Portion passant entre 62°-65° sous 25-30 mm. de pression. Elle est constituée par du bromobenzène que l'on identifie par son point d'ébullition sous la pression ordinaire : 154°, et par son taux de brome : trouvé 51,3 %, calculé 51 % pour C^6H^5Br .

b) Portion passant entre 105°-110° sous 20-25 mm. Cette fraction cristallise dans le réfrigérant : c'est du tribromure d'arsenic identifié par son point de fusion, son taux de brome et d'arsenic. F. 31° ; *Br* : trouvé 76,5 %, calculé 76,2 % pour $AsBr^3$; *As* : trouvé 24 %, calculé 23,8 %.

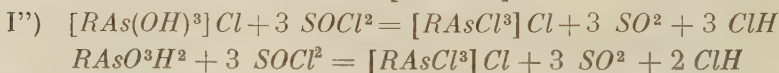
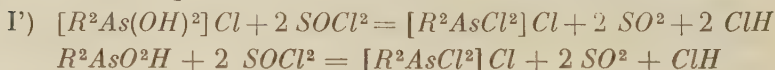
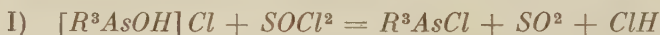
c) A 149°, sous 18 mm., un liquide jaune clair passe. C'est la phényldibromarsine qui a été identifiée par son taux d'arsenic et de brome. As : trouvé 24,05 %, calculé 24 % pour $C^6H^5AsBr^2$; Br : trouvé 52 %, calculé 51,3 %.

Enfin, la couche aqueuse supérieure contenait de l'acide phénylarsinique non attaqué. Après distillation sous vide de l'acide bromhydrique, il reste des cristaux blancs qui, recristallisés dans l'eau, accusent un taux de 37,16 % d'arsenic; calculé 37,1 % pour l'acide phénylarsinique.

Action du chlorure de thionyle sur le chlorure de triphénylhydroxyarsonium et sur les acides arsiniques.

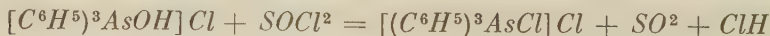
L'emploi de la notation du type arsonium appliquée aux dérivés de As^v permet de rendre compte de l'action de $SOCl^2$ sur les acides arsiniques ou sur les chlorures d'hydroxyarylarsonium.

Le chlorure de thionyle réagit sur les combinaisons du type arsonium $[R^3AsOH]Cl$, $[R^2As(OH)^2]Cl$, $[RAs(OH)^3]Cl$ et sur les acides arsiniques R^2AsO^3H , $RAsO^3H^2$, avec formation d'un chlorure de chlor(alcoyl)arylarsonium.

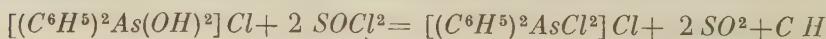


Suivant les cas, ou la réaction s'arrête à ce stade, ou le chlorure de chlor(alcoyl)arylarsonium formé subit la décomposition thermique habituelle (v. p. 38). Dans chacune des trois séries, il est possible d'isoler ce chlorure d'arsonium intermédiaire.

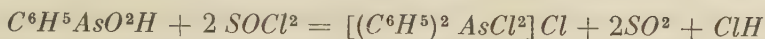
Le chlorure de triphénylhydroxyarsonium fournit directement le chlorure de triphénylchlorarsonium et la réaction s'arrête (voir partie expérimentale).



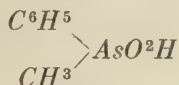
Kappelmeier [19] obtient le chlorure de diphenyldichlorarsonium par action de $SOCl^2$ sur le chlorure de diphenyldichlorarsonium



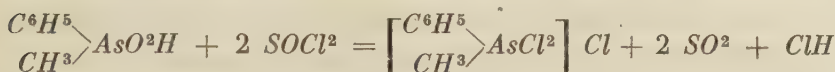
Steinkopf et Schmidt [47] arrivent au même résultat à partir de l'acide diphénylarsinique :



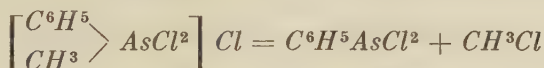
Gibson et Johnson [48] identifient la phényldichlorarsine, et probablement le chlorure de méthyle, dans les produits de la réaction de $SOCl^2$ sur l'acide phénylméthylarsinique



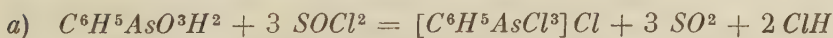
Ces résultats s'expliquent par la formation intermédiaire du chlorure de phénylméthylidichlorarsonium :



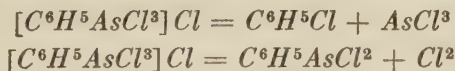
Ce dernier est décomposé thermiquement suivant le schéma ordinaire (v. p. 39). Le chlore faisant figure d'ion négatif part avec le radical alcoyle, fait déjà signalé p. 38 et 39.



D'après Steinkopf et Schmidt [47] en dépit du refroidissement, le chlorure de thionyle réagit très vivement sur l'acide phénylarsinique. Dans les produits de la réaction, ces auteurs identifient le chlorobenzène, le trichlorure d'arsenic et la phényldichlorarsine. La formation intermédiaire du chlorure de phényltrichlorarsonium permet, là encore, d'expliquer aisément ces résultats.

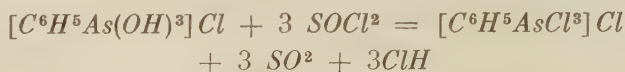


Sous l'influence de l'élévation de température due à la vive réaction, le chlorure de phényltrichlorarsonium subit les deux décompositions thermiques signalées par La Coste et Michaélis (v. p. 40).



Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons cherché à limiter le cours de ces réactions à la réaction (a). Pour que l'action de $SOCl^2$ soit moins brutale, l'acide phénylarsinique est placé dans le ballon à réaction avec du tétrachlorure de carbone dans lequel la phényltétrachlorarsine formée est soluble. Le ballon est refroidi par un cou-

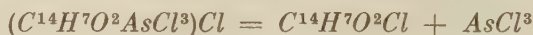
rant d'eau, et $SOCl^2$ n'est introduit que par petites portions. Une distillation sous pression réduite permet de se débarrasser de la majeure partie de CCl^4 . La solution jaune restante, mise dans la glacière, donne de beaux cristaux de chlorure de phényltrichlorarsonium. On obtient le même résultat en partant du chlorure de phényltrihydroxyarsonium.



Ce schéma rend compte de l'action de $SOCl^2$ sur l'acide 1anthraquinonylarsinique, décrite par Steinkopf et Schmidt [47]. Les produits de la réaction ne contiennent que la chloranthraquinone et du trichlorure d'arsenic. Il est évident que le chlorure d'anthraquinonyltrichlorarsonium doit se former intermédiairement :



Il subit aussitôt, et complètement, la décomposition thermique suivant le mode ordinaire :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de $SOCl^2$ sur le chlorure de triphénylhydroxyarsonium. — 10 gr. de chlorure de triphénylhydroxyarsonium $[(C^6H^5)^3AsOH]Cl$ sont introduits avec 20 cm³ de tétrachlorure de carbone dans un ballon à col court surmonté d'un réfrigérant. 5 gr. de chlorure de thionyle sont versés par petites portions, par le réfrigérant. A chaque addition de $SOCl^2$ il se produit une effervescence. Après un repos de 2 heures, la masse cristalline est essorée et lavée sur filtre avec du tétrachlorure de carbone ; les cristaux blancs ainsi obtenus sont séchés au dessiccateur à vide, puis analysés. Dosage du chlore : trouvé 18,9 %, calculé 18,8 % pour $[(C^6H^5)^3AsCl]Cl$; Arsenic trouvé 19,85 %, calculé 19,9 %.

Action de $SOCl^2$ sur le chlorure de phényltrihydroxyarsonium. — Dans un ballon surmonté d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant terminé par un tube desséchant à $CaCl^2$, 12 gr. de chlorure de phényltrihydroxyarsonium et 75 cm³ de CCl^4 bien sec, sont introduits. 30 gr. de chlorure de thionyle placés dans l'ampoule

à brome, sont versés par petites portions, dans le ballon à réaction convenablement refroidi par un courant d'eau. Une vive effervescence a lieu à chaque addition de $SOCl^2$. Lorsque la réaction est terminée, tout est passé en solution. Cette solution est filtrée et évaporée sous vide, au bain-marie, jusqu'à ce que le poids du liquide restant soit égal à 16 gr. La liqueur jaune obtenue est mise à la glacière ; le lendemain, de beaux cristaux de phényltétrachlorarsine se sont formés. Après séchage, ils sont analysés. Dosage de chlore : trouvé 48 %, calculé 48,2 % pour $C^6H^5AsCl^4$. Dosage d'arsenic : trouvé 25,4 %, calculé 25,5 %.

Cette méthode, que nous proposons, pour la préparation du chlorure de phényltrichlorarsonium, est infiniment plus commode et plus rapide que la méthode usuelle qui consiste à faire agir le chlore sur la phényldichlorarsine ; cette dernière étant obtenue par réduction au moyen de SO^2 de l'acide phénylarsinique en solution chlorhydrique, en présence d'un peu d'iode.

Hydrolyse. — Par addition d'alcool aqueux au chlorure de phényltrichlorarsonium dans le tétrachlorure de carbone, un départ abondant de ClH a lieu. La solution, mise dans la glacière, cristallise. Les cristaux filtrés et séchés dans l'air sec (v. p. 60). Leur taux de chlore : 14,7 % et d'arsenic : 31,2 % permet d'identifier le chlorure de phényltrihydroxyarsonium : Cl 14,8 % et As 31,4 %.

CHAPITRE QUATRIÈME

Description de quelques sels d'aryltrihydroxyarsonium.

En dehors des sels du type $[R.As(OH)^3] X$ qui représentent les combinaisons les plus fréquentes, molécule à molécule, d'acide monoarylarsinique et d'acide minéral : $R.AsO^3H^2$, XH (type I), dans certains cas, des combinaisons d'un type II, $2 R.AsO^3H^2$, XH , de deux molécules d'acide arsinique pour une molécule d'acide minéral ont été obtenues. Notons que des combinaisons de ce type ont été décrites dans la série des acides diarylarsiniques. Enfin, un cas s'est présenté, d'un type III : $3 R.AsO^3H^2$, XH ou trois molécules d'acide arsinique se sont combinées à une molécule d'acide minéral.

Les acides minéraux XH que nous avons pu faire entrer dans ces combinaisons sont : l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique et l'acide nitrique. Les chlorures, perchlorates et nitrates se caractérisent par une grande aptitude à cristalliser qui peut être utilisée à la séparation, à la purification ou même à l'identification des acides monoarylarsiniques.

Analyse volumétrique rapide des sels d'aryltrihydroxyarsonium.

Toutes ces combinaisons sont immédiatement dissociées par l'eau en acide minéral et acide arsinique. Nous avons pensé tout d'abord qu'il serait possible de les analyser rapidement, en titrant côte à côte l'acide minéral et l'acide arsinique, à l'aide d'indicateurs convenablement choisis, comme c'est le cas pour les sels d'acides diarylarsiniques. L'examen des courbes de pH (V. p. 27) montre que l'on ne peut attendre aucun virage net d'indicateur entre l'acide minéral et l'acide arsinique. Sur la courbe I, on voit le pH varier progressi-

vement et régulièrement de l'acide minéral à l'acide arsinique, une addition importante de réactif modifiant peu le pH . Par contre, pour la plupart des acides étudiés, le passage de la première à la deuxième acidité de l'acide arsinique, ainsi d'ailleurs que la saturation de la deuxième acidité, sont marqués par de brusques variations de pH , circonstance éminemment favorable à un titrage précis. En outre, cette variation se fait, pour la majorité des acides étudiés, au voisinage de pH 6,3. Un indicateur ayant sa zone de virage aux environs de pH 6,3 conviendra évidemment pour titrer une acidité de ces acides arsiniques. Le pourpre de bromocrésol répond entièrement à ces conditions. Sa zone de virage s'étend de 5,2 à 6,8, son virage du jaune au bleu est extrêmement net.

Il s'ensuit que, si après avoir mis la combinaison à étudier dans l'eau, un titrage à la soude en présence de pourpre de bromocrésol, est effectué, le volume de soude nécessaire au virage correspondra à l'ensemble : acide minéral + 1 acidité de l'acide arsinique. Rapporté à 1 millimolécule de sel d'aryltrihydroxyarsonium, seront nécessaires :

- 2 cm³ de soude normale pour les combinaisons du type I,
- 3 cm³ de soude normale pour les combinaisons du type II,
- 4 cm³ de soude normale pour les combinaisons du type III.

Soit : autant de centimètres cubes de soude normale que la combinaison donne d'acides, tant minéraux qu'arsiniques, en se dissolvant au contact de l'eau.

Nous avons fait de nombreux dosages d'essai et nous avons pu constater l'exactitude très grande avec laquelle des prises d'essai de 250 à 400 mgr., dissoutes à chaud dans 30 à 50 cm³ d'eau, se laissent titrer par la soude $N/10$, en présence de cet indicateur.

A titre documentaire, voici comment cette méthode rapide permet d'avoir une idée de la formule de la combinaison préparée. L'action de ClH sur l'acide anilarsinique nous avait fourni une poudre blanche. On peut hésiter, pour cette combinaison, entre plusieurs formules, suivant que l'une seulement des deux fonctions ammonium et arsonium ou les deux à la fois sont saturées.

Pour 301 mgr. de cette substance, le virage est obtenu avec 28,1 cm³ de soude 0,105 N , soit 28,1. 0,105 = 2,95 cm³ de soude N . Dans le cas du monochlorhydrate 2 cm³ par millimolécule sont théoriquement nécessaires ; le poids moléculaire étant 253,5, les mesures précédentes donneraient :
$$\frac{2,95 \times 253,5}{301} = 2,49.$$
 Dans le

cas du dichlorhydrate, la théorie prévoit 3 cm³ par molécule, le poids moléculaire étant 290, les mesures indiqueraient : $\frac{2,95 \times 290}{301} = 2,84$ cm³. Aucune des deux formules précédentes ne donne un résultat satisfaisant. Mais, le chlorhydrate cristallisant en solution aqueuse, il se pourrait qu'il retienne 1 ou plusieurs molécules d'eau de cristallisation. Le dichlorhydrate, avec une molécule d'eau de cristallisation, a un poids moléculaire de 308, correspondant à la formule $Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl, H^2O$, les mesures donneraient alors : $\frac{2,95 \times 308}{301} = 3,02$ cm³. La volumétrie nous a ainsi en quelques minutes renseigné sur la formule probable de cette combinaison. Les dosages de *Cl*, la courbe des pertes de poids à 100°, ont confirmé ces premiers résultats.

Chlorures d'aryltrihydroxyarsonium.

A l'exception de quelques sels d'aryltrihydroxyarsonium dont le radical lié à *As* contient des groupements très positifs tels que NH^2, CH^3CONH , sels dont la préparation est relativement aisée, les chlorhydrates des acides monoarylsariniques exigent, pour être obtenus à peu près purs, des précautions très grandes pour les préserver de l'humidité atmosphérique. Lorsqu'ils ne sont pas parfaitement secs, il suffit d'une exposition très courte à l'air pour les voir jaunir et se liquéfier.

Après de nombreux essais, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

L'appareil utilisé comprend un flacon laveur à SO^4H^2 , plusieurs colonnes desséchantes à ponce sulfurique et, pour terminer une colonne à ponce phosphorique. L'air, séché par son passage dans ces colonnes, arrive dans une cloche renversée portant à sa partie supérieure une ampoule à brome, et s'ajustant sur un filtre en pâte de verre placé sur une fiole à essorer reliée à une trompe à eau. Un manomètre à mercure donne la pression dans la cloche. Un morceau de chambre à air en caoutchouc fait le lien étanche entre la cloche et le filtre.

L'acide arsinique est versé dans une fiole conique et dissous dans l'acide chlorhydrique de concentration supérieure à la concentration nécessaire à la précipitation du chlorhydrate. La solution est

refroidie à la glacière et la cristallisation amorcée, si besoin est, en frottant avec un agitateur sur les parois du vase. Lorsque la cristallisation est terminée, le tout est versé sur le filtre et l'appareil est fermé. Après essorage, les cristaux sont lavés plusieurs fois, à

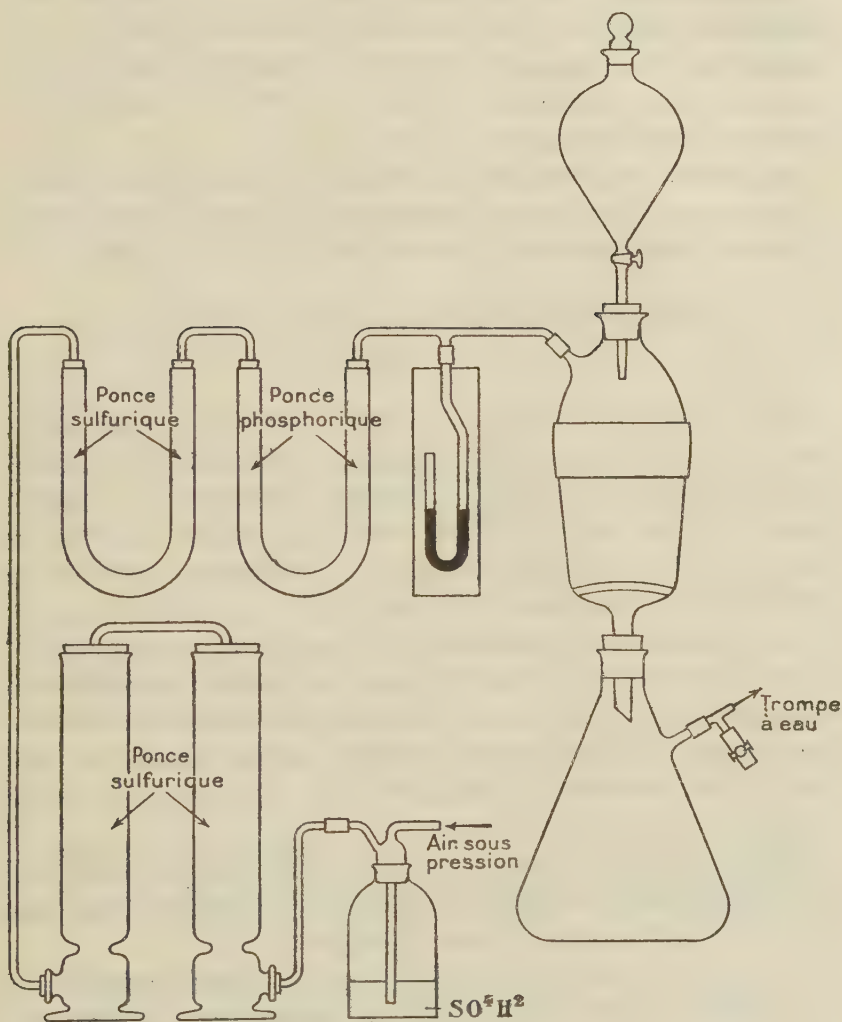


Fig. 6.

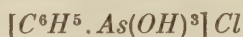
l'aide de l'ampoule à brome, avec de l'acide chlorhydrique concentré et froid. Un courant d'air sec de haut en bas est alors établi. Le débit de l'air sous pression et celui de la trompe sont réglés de manière que le manomètre indique toujours une légère surpression dans la cloche, ceci pour être absolument certain qu'aucune rentrée

d'air extérieur ne puisse se produire. Le passage de l'air sec est maintenu 1 à 2 heures, après quoi les cristaux sont lavés avec du chloroforme ou du benzène parfaitement secs et froids, et le séchage continué dans ces conditions pendant 4 à 5 heures.

Très rapidement, car les cristaux quoique déjà à peu près secs sont très altérables à l'air, le filtre est débranché et placé avec son contenu dans un dessiccateur à P^2O^5 . Le vide fait, après quelques heures de repos, le dessiccateur est rempli d'air sec, puis le vide refait, et le cycle recommencé.

Ces opérations sont répétées une dizaine de fois sans jamais ouvrir le dessiccateur. Les cristaux obtenus sont alors parfaitement secs, ils peuvent être transvasés dans une fiole bouchée à l'émeri.

Chlorure de phényltrihydroxyarsonium $C^6H^5O^3ClAs$.



10 gr. d'acide phénylarsinique sont mis à dissoudre, au bain-marie, dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (12,3 N), et le chlorure est obtenu par la méthode décrite précédemment. L'analyse montre qu'il est du type I. Nous avons vu, p. 55, que ce chlorure peut aussi être préparé par hydrolyse ménagée du chlorure de phényltétrachlorarsonium ($C^6H^5.AsCl^3$)Cl.

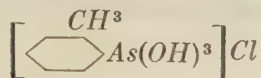
La formation et la dissociation par l'eau de ce chlorure peut être suivie au microscope. Sa cristallisation, au sein de l'acide chlorhydrique concentré, donne lieu à la formation de cristaux parallélépipédiques, une addition d'eau fait fondre instantanément ces cristaux, et les longues aiguilles de l'acide phénylarsinique initial envahissent le champ du microscope.

Nous avons vu, p. 41 et 43, que sa décomposition thermique a lieu en tube scellé vers 300° avec formation de chlorobenzène, benzène, As^2O^3 , H^2O , ClH et acide arsénique.

Il est soluble dans l'acétone ordinaire, dans l'alcool anhydre, un peu soluble à chaud dans le chloroforme, insoluble dans le benzène et l'éther.

Analyse : Chlore (gravimétriquement) trouvé : 14,7 %, calculé 14,8 % pour $[C^6H^5.As(OH)^3]Cl$. Arsenic (méthode de Schulek et Villecz), trouvé : 31,5 % calculé 31,4 %. Titrage à la soude avec le pourpre de bromocrésol comme indicateur, trouvé : 1,98 cm³ de soude N par millimolécule, théorie : 2 cm³.

Chlorure de 2-méthylphényltrihydroxyarsonium $C^7H^{10}O^3ClAs$



5 gr. d'acide 2-méthylphénylarsinique sont dissous, au bain-marie, dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La méthode décrite à la page 58 permet d'obtenir assez facilement des cristaux dont la composition est celle du type I.

Comme pour le chlorure précédent la dissociation par l'eau est instantanée, elle peut être suivie très facilement au microscope.

Il est soluble dans l'acétone ordinaire, l'alcool anhydre, un peu à chaud dans le chloroforme sec, insoluble dans l'éther, le benzène.

Analyse. Chlore, trouvé 14 %, calculé 14,1 %. Arsenic trouvé 29,8 %, calculé 29,7 %. Titrage à la soude (indicateur : pourpre de bromocrésol) trouvé, 2,005 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie 2 cm³.

Chlorure de 4-méthylphényltrihydroxyarsonium. $C^7H^{11}O^3ClAs$



Ce chlorure se forme dans les mêmes conditions que le précédent, Il appartient au même type I.

Sa décomposition thermique est décrite pages 42 et 45, elle se produit vers 280-300°.

Il est soluble dans l'alcool anhydre et l'acétone ordinaire, un peu dans le chloroforme à chaud, presque insoluble dans l'éther et le benzène.

Analyse: Chlore trouvé 14,12, calculé 14,1 %. Arsenic trouvé 29,7 % calculé : 29,7 %. Titrage à la soude (indicateur pourpre de bromocrésol) trouvé 2,005 cm³ pour 2 cm³ de soude *N* par millimolécule.

Chlorure d'α-naphtyltrihydroxyarsonium. $C^{10}H^{10}O^3ClAs$.



5 gr. α d'acide naphtylarsinique sont dissous, au bain-marie, dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique 9 à 10 *N*. Au bout d'un certain temps, des gouttelettes huileuses se séparent de la solution. Agitée et refroidie sous courant d'eau, la liqueur donne naissance à des cristaux en losange. Mis sur la lame du microscope et additionnés d'une goutte

d'eau, ces cristaux se transforment très vite en gouttelettes huileuses, puis en acide naphtylarsinique qui donne des cristaux arborescents.

Analyse : Chlore trouvé 12,1 %, calculé 12,3 %. Titrage à la soude : (indicateur : pourpre de bromocrésol) trouvé 2,01 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie 2 cm³.

Chlorure de 4-nitrophényltrihydroxyarsonium. $C^6H^7O^5ClNaAs$

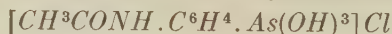


Comme le montre la courbe IV (p. 23), le chlorure de *p*.nitrophényltrihydroxyarsonium ne précipite pas dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique même très concentrées. Cependant, nous avons constaté que l'acide *p*.nitrophénylarsinique fixe l'acide chlorhydrique gazeux sec. Un échantillon de cet acide arsinique, placé dans un courant de *ClH* sec, augmente de poids assez rapidement, mais nous n'avons jamais pu réussir, même après 8 heures de séjour dans *ClH* gazeux, à fixer quantitativement 1 molécule d'acide minéral sur 1 mol. d'acide arsinique. Le taux de *ClH* fixé (titré d'après Charpentier-Volhard) était suivant les cas de 11,1 % à 11,55 % (12,5 % calculé pour $[O^2N^4.CH^6.As(OH)^3] Cl$). Ce chlorure impur fond vers 70-80° alors que l'acide *p*.nitrophénylarsinique initial se décompose sans fondre vers 275°.

La décomposition thermique de ce chlorure (p. 43 et 47) vers 250° donne lieu à la formation de *p*.chloronitrobenzène.

Chose curieuse, ce chlorure est moins sensible à l'humidité atmosphérique que les précédents.

Chlorure 4-acétylaminophényltrihydroxyarsonium. $C^8H^{11}O^4ClNaAs$

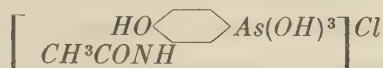
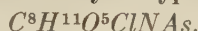


10 gr. d'acide *p*.acétylaminophénylarsinique sont dissous, au bain-marie, dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique (30 cm³ d'acide concentré + 10 cm³ d'eau) en évitant de trop chauffer, ce qui pourrait provoquer une désacétylation partielle. Le chlorure cristallise, à froid, en belles tablettes qui peuvent être filtrées directement sans dissociation, en opérant assez rapidement. Les cristaux ainsi obtenus sont séchés au dessiccateur sur P^2O^5 .

Ce chlorure est soluble dans l'alcool anhydre et l'acétone ordinaire, insoluble dans l'éther et le benzène.

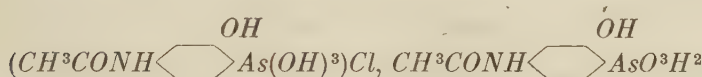
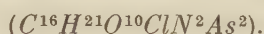
Analyse : Chlore trouvé 12 %, calculé 12 %. Arsenic trouvé 25,7 %, calculé 25,4 %. Titrage à la soude (indicateur : pourpre de bromocresol) trouvé : 1,99 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie 2 cm³.

Chlorure de 3-acétylamino-4-hydroxyphényltrihydroxyarsonium.



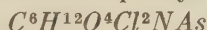
Cette combinaison d'acide 4-hydroxy-3-acétylaminophénylarsinique avec l'acide chlorhydrique a été décrite par Baranger [1]. Quoique très facilement dissociée par l'eau, elle paraît être relativement peu sensible à l'humidité atmosphérique.

Chlorure de 4-acétylamino-2-hydroxyphényltrihydroxyarsonium et d'acide 4-acétylamino-2-hydroxyphénylarsinique



Cette combinaison, signalée également par Baranger [1] paraît encore moins hydrolysable que les précédentes. Elle appartient au type II.

Dichlorure de *p.* ammoniumphényltrihydroxyarsonium.



La courbe V de la p. 23 montre que ce dichlorure prend naissance dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 8,5 *N*. Sa préparation ne présente aucune difficulté. 10 gr. d'acide anilarsinique sont dissous, au bain-marie, dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. A froid, le dichlorure cristallise lentement ; les cristaux sont essorés sur filtre en pâte de verre, séchés sur papier filtre, puis au dessiccateur à vide sur *P²O⁵* et chaux sodée. Chacun des groupements amine et *AsO³H²* de l'acide anilarsinique initial fixe, pour son propre compte, une molécule d'acide chlorhydrique. Le dichlorure obtenu cristallise avec une molécule d'eau. Bien moins hydrolysable que les chlorures précédents, il n'est pas sensible à l'humidité atmosphérique.

A 100°, il perd une molécule d'eau de cristallisation et une molécule d'acide chlorhydrique. La décomposition thermique de ce dichlorure a été décrite p. 42 et 46.

Il est soluble dans l'alcool anhydre, dans l'acétone légèrement aqueuse, insoluble dans l'acétone sèche, dans l'éther et le benzène.

Analyse : Le titrage à la soude, les taux de chlore et d'arsenic, sont en accord avec la formule $Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl.H^2O$ de poids moléculaire 308. Titrage à la soude (indicateur : pourpre de bromocrésol) trouvé : 3,01 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie 3 cm³. Chlore trouvé : 22,9 %, calculé : 23,03 %. Arsenic trouvé : 24,4 %, calculé : 24,35 %. La molécule d'eau de cristallisation a été mise en évidence par la courbe des pertes de poids à 100° dans l'air sec, d'un échantillon de 622,5 mgr. de dichlorure (voir p. 33). La perte a été de 108,1 mgr. en 15 minutes à 112,8 mgr. en 2 h. 45, ce qui correspond à $\frac{108,1.308}{622,5} = 53,3$ mgr. en 15 minutes à $\frac{112,8.308}{622,5} = 55,7$ mgr. en 2 h. 45, pour une molécule ; pour $ClH + H^2O$ la perte serait de 54,5 mgr. D'autre part, l'acide chlorhydrique dissocié a été dosé par pesée de $ClAg$ précipité dans le vase *A* ; trouvé 291 mgr. soit 74 mgr. de ClH , ce qui représente $\frac{74.308}{622,5} = 36,6$ mgr. de ClH par molécule, théorie 36,5 mgr.

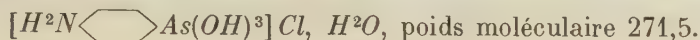
Monochlorure de 4-aminophényltrihydroxyarsonium. $C^6H^9O^3ClNAs$



Nous avons déjà signalé, p. 28, qu'un monochlorhydrate d'acide anilarsinique avait été décrit par Erlich et Bertheim qui le considéraient comme un chlorhydrate d'amine. Dans le chapitre II, p. 28 à 37, nous donnons les raisons qui, suivant nous, militent en faveur de la conception d'après laquelle ce corps serait un chlorure d'arsonium.

En dehors de la préparation indiquée par Erlich et Bertheim, deux autres manières d'obtenir ce composé ont été mises au point. L'examen de la courbe V, p. 23, montre qu'il se forme dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de concentration 4 *N*. Par suite, il peut être préparé directement comme suit : 14 gr. d'acide anilarsinique sont dissous au bain-marie, dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique 4 *N* ; la solution refroidie cristallise lente-

ment, et, après 48 heures, les cristaux sont filtrés et séchés à l'air sur papier buvard. Le monochlorure ainsi préparé contient une molécule d'eau de cristallisation ; il répond à la formule suivante :



Analyse : Titrage à la soude : (indicateur pourpre de bromocrésol) : trouvé : 2,01 cm³ par millimolécule, théorie : 2 cm³. Chlore trouvé : 13,1 %, calculé : 13,07 %. Arsenic trouvé : 27,4 %, calculé : 27,6 %.

Ce corps peut également être préparé par recristallisation dans l'alcool du dichlorure de *p*.ammoniumphénylhydroxyarsonium : 7 gr. de dichlorure sont dissous, au bain-marie, dans 20 cm³ d'alcool ; la cristallisation terminée, les cristaux obtenus sont filtrés et séchés à l'air sur papier buvard. Dans ce cas, le monochlorure ne contient pas d'eau de cristallisation ; il répond à la formule :



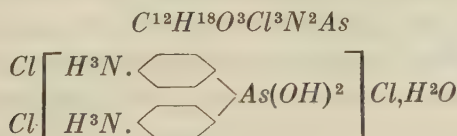
Analyse : Titrage à la soude, 2,01 cm³ de soude *N* par millimolécule. Chlore trouvé 13,92 %, calculé 14 %. Arsenic trouvé 29,5 %, calculé 29,6 %.

Comme le dichlorure, le monochlorure est soluble dans l'alcool et l'acétone ordinaire ; il est insoluble dans l'acétone sèche, l'éther, le benzène.

Ce monochlorure, recristallisé dans l'alcool, donne des cristaux d'une nouvelle combinaison d'un type III, où 3 molécules d'acide anilarsinique sont unies à 1 seule molécule d'acide chlorhydrique : $3H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2.ClH$; poids moléculaire 687,5.

Analyse : Titrage à la soude : trouvé : 4,01 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie 4 cm³. Chlore trouvé : 5,2 %, calculé : 5,17 %. Arsenic trouvé : 32,9 %, calculé : 32,7 %.

Trichlorure de di-4 ammoniumphényl-trihydroxyarsonium.



10 gr. d'acide dianilarsinique sont dissous, au bain-marie, dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La solution est mise à cristalliser dans la glacière, puis les cristaux sont filtrés et séchés au dessiccateur. Une poudre cristalline blanche est ainsi obtenue.

Analyse : Titrage à la soude : (indicateur : phtaléine) trouvé : 4,02 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie : 4 cm³. Chlore trouvé : 25,3 % calculé : 25,4 %. La courbe de dissociation à 100°, dans l'air sec, de ce trichlorure met en évidence la molécule d'eau de cristallisation (v. p. 34 et 35).

Après perte de 1 molécule d'eau et 2 molécules d'acide chlorhydrique, le monochlorure restant possède encore à l'analyse 10,7 % de chlore pour 10,8 % théorique. Mis dans l'eau, les cristaux de monochlorure de diaminophényldihydroxyarsonium se dissolvent et recristallisent aussitôt en lamelles brillantes qui doivent être des cristaux de l'acide initial.

Perchlorates d'aryltrihydroxyarsonium.

Les acides : α naphtylarsinique, *p*. acétylamino-phénylarsinique, et *p*. aminophénylarsinique, donnent des combinaisons avec l'acide perchlorique. Avec chacun de ces acides arsiniques, à l'exception du premier, on peut obtenir les deux types de combinaisons I et II. Il ne nous a pas été possible de fixer plus de 1 molécule d'acide perchlorique sur une molécule d'acide anilarsinique ; nous avons vu, par contre, p. 63, qu'une molécule de cet acide peut fixer 2 molécules d'acide chlorhydrique.

Perchlorate d' α naphtyltrihydroxyarsonium $C^{10}H^{10}O^7ClAs$ $[C^{10}H^7.As(OH)^3]ClO^4$

Lorsqu'on met 4 gr. d'acide α naphtylarsinique dans 7 à 8 gr. d'acide perchlorique, il y a d'abord dissolution comme dans les cas précédents, mais au lieu d'obtenir des cristaux du sel de l'acide arsinique, ce sont des gouttelettes huileuses qui se séparent et se rassemblent peu à peu au fond du tube à essai. Refroidie même plusieurs heures à la glacière, cette huile ne cristallise pas. Elle est centrifugée, décantée et conservée dans un flacon bien sec, car la moindre trace d'eau provoque immédiatement une hydrolyse profonde aboutissant à la recristallisation de l'acide α naphtylarsinique initial.

Chauffée sur verre de montre, une gouttelette défragre.

Analyse : L'analyse semble indiquer que le perchlorate considéré est du type I avec une molécule d'eau en plus. Titrage à la soude : trouvé 2,03 cm³ de soude *N* par millimolécule (indicateur, pourpre

de bromocrésol); théorie : 2 cm³. Arsenic trouvé : 19,9 %, calculé : 20,25 % pour $[C^{10}H^7 \cdot As(OH)^3]ClO^4, H^2O$.

Perchlorate de p. acétylaminophényltrihydroxyarsonium $C^8H^{11}O^3ClAs$
 $[CH^3CONH \langle \rangle As(OH)^3]ClO^4$

5 gr. d'acide p. acétylaminophénylarsinique sont traités, à froid, par 10 à 15 gr. d'acide perchlorique à 60 %. Les grumeaux qui se forment sont broyés, et après repos de 1/2 heure à la glacière la masse est essorée sur filtre en pâte de verre. Le précipité est ensuite écrasé sur plaque poreuse jusqu'à ce qu'il soit parfaitement sec. Une poudre cristalline blanche est ainsi obtenue.

Analyse : Titrage à la soude : trouvé 2,01 cm³ de soude *N* par millimolécule (indicateur, pourpre de bromocrésol), théorie 2 cm³. Arsenic trouvé : 20,7 %, calculé : 20,9 % pour $[CH^3CONH \cdot C^6H^4 \cdot As(OH)^3]ClO^4$.

Perchlorate de p. acétylaminophényltrihydroxyarsonium et d'acide p. acétylaminophénylarsinique.



5 gr. d'acide p. acétylaminophénylarsinique sont triturés, à froid, avec 4 gr. d'acide perchlorique à 60 %. La masse, bien broyée, est essorée sur filtre en pâte de verre et lavée, en deux fois, avec 20 cm³ d'éther. La poudre cristalline blanche qui reste est séchée à l'air sur papier filtre.

Analyse : Titrage à la soude : trouvé : 2,999 cm³ de soude *N* par millimolécule, théorie : 3 cm³. Arsenic trouvé : 24,2, calculé : 24,25 %.

Perchlorate de p. aminophélyltrihydroxyarsonium $C^6H^9O^7ClAs$
 $[H^2N \cdot \langle \rangle \cdot As(OH)^3]ClO^4$

Au bain-marie, 5 gr. d'acide anilarsinique sont dissous dans 10 gr. d'acide perchlorique à 60 %. La solution est mise à cristalliser dans la glacière, puis les cristaux sont essorés, séchés sur plaque poreuse. et enfin, au dessiccateur à vide.

Analyse : Titrage à la soude : trouvé 2 cm³ de soude *N* par millimolécule (indicateur, pourpre de bromocrésol), théorie 2 cm³. Arsenic trouvé : 23,6 %, calculé : 23,6 %.

**Perchlorate de *p.* aminophényltrihydroxyarsonium
et d'acide *p.* aminophénylarsinique.**



Le perchlorate du type II dérive du perchlorate du type I par une hydrolyse ménagée. L'hydrolyse totale (qui se produit rapidement à froid) conduit à l'acide anilarsinique initial. Les transformations peuvent être très facilement suivies au microscope. Additionnés de peu d'eau, les cristaux du perchlorate du type I se dissolvent et recristallisent en bâtonnets (perchlorate du type II); enfin ces bâtonnets disparaissent à leur tour et font place à des lamelles brillantes qui envahissent le champ du microscope (acide anilarsinique).

Le perchlorate du type II peut être obtenu en hydrolysant, avec ClO^4H très dilué, les cristaux du perchlorate normal encore imprégné de ses eaux mères. Il peut encore être préparé de la manière suivante : au bain-marie, 11 gr. d'acide anilarsinique sont dissous dans 40 cm³ d'alcool éthylique additionnés de 10,5 gr. d'acide perchlorique ; lorsque la cristallisation est terminée, les cristaux sont essorés et séchés sur plaque poreuse, puis au dessiccateur à vide.

Analyse : Titrage à la soude, trouvé : 3,01 cm³ de soude *N* par millimolécule (indicateur pourpre de bromocrésol), théorie : 3 cm³. Arsenic trouvé 27,9 %, calculé : 28 % pour $2H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2, ClO^4H$.

Nitrates d'aryltrihydroxyarsonium.

Nitrate de *p.* acétylaminophényltrihydroxyarsonium. $C^8H^{11}O^7N^2As.$
 $[CH^3CONH\langle \rangle As(OH)^3] NO^3$

5 gr. d'acide *p.* acétylaminophénylarsinique sont dissous, en chauffant avec précaution, dans 10 cm³ d'acide nitrique. La solution refroidie sous courant d'eau, cristallise. Ces cristaux sont essorés, lavés sur filtre avec NO^3H puis séchés sur plaque poreuse. Le nitrate obtenu est immédiatement dissocié par l'eau en NO^3H et acide *p.* acétylaminophénylarsinique qui reprécipite en lamelles brillantes.

Analyse : Titrage à la soude, trouvé : 1,995 cm³ de soude *N* par millimolécule (indicateur, pourpre de bromocrésol); théorie : 2 cm³. Arsenic trouvé : 23,4, calculé : 23,3 %.

Purification et séparation des acides arsiniques à l'aide de leurs combinaisons avec les acides minéraux.

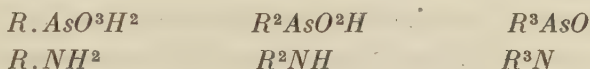
Il est souvent possible de purifier les acides arylarsiniques souillés d'anhydride arsénieux ou de diverses autres impuretés, par formation de chlorure d'arsonium. A titre d'exemple, nous récupérerons l'acide phénylarsinique dans des résidus, de la manière suivante : les résidus sont évaporés à sec, au bain-marie, puis dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution mise dans la glacière, le chlorure cristallise ; il est essoré rapidement sur filtre en pâte de verre et lavé sans attendre, deux ou trois fois, sur filtre, avec de l'acide chlorhydrique concentré et refroidi. Les cristaux de chlorure, jetés aussitôt dans l'eau, se dissocient instantanément et donnent l'acide phénylarsinique en belles aiguilles blanches. Nous avons purifié de la même manière avec beaucoup de facilité, l'acide diphénylarsinique.

La séparation d'un mélange d'acide phénylarsinique et d'acide diphénylarsinique peut être obtenue très aisément en utilisant la facilité plus ou moins grande de ces acides à donner un chlorure. Le mélange est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré additionné de 10 % d'eau. Dans ces conditions, au refroidissement, seul le chlorure de l'acide diphénylarsinique précipite, et l'acide phénylarsinique reste en solution.

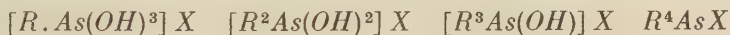
Conclusion.

Le fait nouveau, autour duquel gravite toute la présente étude, est le caractère amphotère des acides monoarylsarsiniques. De ce fait, bien établi par l'existence de nombreuses combinaisons : chlorures, perchlorates, nitrates, auxquelles nous avons attribué la formule générale du type arsonium $[RAs(OH)^3] X$, découlent des conséquences intéressantes.

En premier lieu, il en résulte la possibilité de rapprocher des amines les dérivés oxhydriés de l'arsenic pentavalent :



dont les sels d'arsoniums :



et les sels d'ammoniums :



présentent des analogies étroites, notamment en ce qui concerne la décomposition thermique des chlorures.

Soit par nos observations sur les dérivés primaires, soit par l'interprétation des travaux de nombreux auteurs, travaux portant sur l'ensemble de ces combinaisons, nous établissons, pour tous les dérivés de l'arsenic pentavalent, la généralité du type arsonium déjà proposé par Kappelmeier pour les combinaisons d'acides diarylsarsiniques et d'acides minéraux. C'est ainsi que le passage de l'acide phénylsarsinique au chlorure de phényltrihydroxyarsonium, puis au chlorure de phényltrichlorarsonium, et retour inverse par réaction d'hydrolyse, souligne l'identité de formule de ces trois corps.

Dans la molécule d'acide anilarsinique, nous avons mis en évidence la coexistence des deux fonctions basiques relatives au grou-

pement amine et au groupement arsenical, par la préparation d'un dichlorure. Diverses considérations nous ont ensuite amené à penser que, dans cet acide, la prédominance de la fonction basique appartient au groupement AsO^3H^2 ; par suite, lorsqu'un acide se combine molécule à molécule avec l'acide anilarsinique, il se forme un sel d'arsonium et non d'ammonium comme on aurait tendance à le supposer.

Nous avons mis en évidence le rôle très important que jouent les combinaisons du type arsonium dans quelques réactions simples : décomposition thermique, action de l'acide bromhydrique, du chlorure de thionyle sur les acides arsiniques. Nous avons arrêté là nos recherches dans cette voie, mais il y aurait certainement intérêt à examiner nombre d'autres réactions de ce point de vue. On peut en effet poser *à priori* que toute réaction effectuée sur un acide arsinique en solution acide porte, non pas sur cet acide arsinique, mais sur le sel d'arsonium correspondant à l'acide qui sert de solvant.

Enfin, il serait également intéressant de rechercher si les acides phosphoniques et antimoniques ne présentent pas de caractère amphotère, et de dégager éventuellement leur tendance à fournir des dérivés phosphoniums ou antimoniums.

RÉFÉRENCES

1. BARANGER, Thèse Paris, 1931.
2. TOPIN, *Ann. Chim. Physique* (7), 5, 111, 1895.
3. GRIGNARD et RIVAT, C. R., 169, 126, 1919.
4. BRÉDIG, KOHLRAUSCH, HOLBORN, *Elektr. Leitfähigkeit*, p. 194.
5. MILLS et WARREN, *J. Chem. Soc.*, 127, 2507, 1925.
6. HANTZSCH et HIBBERT, *Ber. Dtsch. Ehem. Ges.*, 40, 1508, 1907.
7. MEISENHEIMER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 46, 1148, 1913.
8. STEINKORPF et SCHWEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 54, 2791 et 2802, 1921.
9. MILLS et RAPER, *J. Chem. Soc.*, 127, 2479, 1925.
10. MICHAELIS, *Lieb. Ann. Chem.*, 321, 151, 1902.
11. ZAWIDSKY, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 36, 3325, 1903 et 37, 153, 1904.
12. HANTZSCH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37, 1076, 1904.
13. JOHN JOHNSTON, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37, 3625, 1904.
14. HOLMBERG, *Zeit. Phys. Chem.*, 70, 153, 30065, 1910.
15. LEE, THEE et DEHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2997, 1923.
16. ASTRUC et MARCO, *J. Pharm. Chim.*, 12, 553, 1900.
17. BERTHEIM, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 48, 332, 1915.
18. MICHAELIS et PAETOW, *Lieb. Ann. Chem.*, 233, 88, 1886.
19. KAPPELMEIER, *Rec. Tr. Chim. P. B.*, 57, 1930.
20. SUDGEN, J. BRENT, H. WILKINS, *J. Chem. Soc.*, 127, 1525, 1925.
21. MICHAELIS, *Lieb. Ann. Chem.*, 233, 66, 1886.
22. STEINKORPF et SCHWEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 61, 675, 1928.
23. SCHULEK et VILLECZ, *Zeit. Anal. Chem.*, 76, 81, 1929.
24. KAHANE, *Bull. Soc.*, 53, 656, 1934.
25. COURTINES et GÉLOSO, *J. Chim. Phys.*, 27, 54, 1930.
26. ERLICH et BERTHEIM, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40, 3295, 1907.
27. BURTON et GIBSON, *J. Chem. Soc.*, 125, 2275, 1924.
28. H. BARBER, *J. Chem. Soc.*, 471, 1929.
29. LA COSTE et MICHAELIS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, II, 1888, 1878.
30. CAHOURS, *Lieb. Ann. Chem.*, 112, 228, 1862.
31. WINMILL, *J. Chem. Soc.*, 101, 720, 1912.
32. STEINKORPF et MULLER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 54, 847, 1921.
33. STEINKORPF, DANNAT, JAEGER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 55, 2597, 1922.
34. STEINKORPF et SCHWEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 54, 2802, 1921.
35. BAEYER, *Lieb. Ann. Chem.*, 107, 263, 1868.
36. LA COSTE et MICHAELIS, *Lieb. Ann. Chem.*, 201, 222, 1880.
37. MICHAELIS et PAETOW, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 18, 41, 1885.
38. BAEYER, *Lieb. Ann. Chem.*, 107, 274, 1858.
39. MICHAELIS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 10, 622, 1877.
40. LA COSTE et MICHAELIS, *Lieb. Ann. Chem.*, 201, 198, 1880.

- 41. MICHAELIS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 10, 624, 1877.
 - 42. RASUWAJEFF et KOTON, *Journal chimique*, série A ; *J. Chim. Gén.*
(*Russe*), 2^e série, 64, 529, 1932.
 - 43. BENDA, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 45, 53, 1912.
 - 44. MONTAGU ALEXANDRA PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, 2400, 1930.
 - 45. SCHUSTER, C. R., 195, 611, 1932.
 - 46. PATTÀ et CACCIA, *Est. del. Boll. Soc. med. chir. di Piava*, 1911. *Arch.*
far. spar., 12, 546, 1911.
 - 47. STEINKORPF et SCHMIDT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 61, 675, 1928.
 - 48. GIBSON et JOHNSON, *J. Chem. Soc.*, 131, 94, 1928.
 - 49. DELM et MAC GRATH. *J. Ann. Chem. Soc.*, 28, 354, 1906.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9

CHAPITRE PREMIER

Considérations sur la généralité du type arsonium.

1. Dérivés quaternaires	11
2. Dérivés tertiaires	12
3. Dérivés secondaires	14
4. Dérivés primaires	16
5. Mécanisme de la formation des combinaisons du type arsonium. Analogie des acides arséniques avec les amines	17
6. Généralisation du type arsonium aux halogénures d'arsines	19

CHAPITRE II

La fonction basique des acides monoarylarsoniques. Cas de l'acide anilarsonique.

1. Courbes des solubilités des acides monoarylarsoniques dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de concentration croissante.	22
2. Courbes des <i>pH</i> des acides monoarylarsoniques au cours de leur neutralisation	26
3. Comparaison de ces courbes. Influence des substituants	27
4. Les combinaisons d'acide p.aminophénylarsonique et d'acides minéraux	28

CHAPITRE III.

Réactions dans lesquelles les sels d'arsonium jouent un rôle.

1. Décomposition thermique	38
Décomposition thermique des chlorures d'aryltrihydroxyarsoniums.	41
A. Chlorure de phényltrihydroxyarsonium	41
B. Chlorure de benzyltrihydroxyarsonium	42
C. Chlorure de p.méthylphényltrihydroxyarsonium	42
D. Dichlorure de p.ammoniumphényltrihydroxyarsonium...	42
E. Chlorure de p.nitrophényltrihydroxyarsonium	43

<i>Partie expérimentale</i>	43
2. Action de l'acide bromhydrique sur les acides monoarylsarsiniques..	47
<i>Partie expérimentale :</i>	
a) acide p.aminophénylsarsinique	50
b) acide phénylsarsinique	51
3. Action du chlorure de thionyle sur le chlorure de triphénylhydroxyarsonium et sur les acides arsiniques	52
<i>Partie expérimentale :</i>	
a) Action de $SOCl_2$ sur le chlorure de triphénylhydroxyarsonium	54
b) Action de $SOCl_2$ sur le chlorure de phényltrihydroxyarsonium	54

CHAPITRE IV

Description de quelques sels d'aryltrihydroxyarsonium.

1. Analyse volumétrique rapide des sels d'aryltrihydroxyarsonium....	56
2. Chlorures d'aryltrihydroxyarsonium	58
a) Chlorure de phényltrihydroxyarsonium	60
b) Chlorure de 2-méthylphényltrihydroxyarsonium	61
c) Chlorure de 4-méthylphényltrihydroxyarsonium.....	61
d) Chlorure de naphtyltrihydroxyarsonium	61
a) Chlorure de 4-nitrophényltrihydroxyarsonium.	62
f) Chlorure de 4-acétylamino-phényltrihydroxyarsonium	62
g) Chlorure de 3-acétylamino-4-hydroxyphényltrihydroxyarsonium.....	63
h) Chlorure de 4-acétylamino-2-hydroxyphényltrihydroxyarsonium et acide 4-acétylamino-2-hydroxyphénylarsonium	63
i) Dichlorure de p.ammoniumphényltrihydroxyarsonium	63
j) Monochlorure de 4-aminophényltrihydroxyarsonium.....	64
k) Trichlorure de di(4-ammoniumphényl)trihydroxyarsonium	65
3. Perchlorates d'aryltrihydroxyarsonium	66
a) Perchlorate d'naphtyltrihydroxyarsonium.....	66
b) Perchlorate de p.acétylamino-phényltrihydroxyarsonium	67
c) Perchlorate de p.acétylamino-phényltrihydroxyarsonium et d'acide p.acétylamino-phénylsarsinique	67
d) Perchlorate de p.aminophényltrihydroxyarsonium	67
e) Perchlorate de p.aminophényltrihydroxyarsonium et d'acide p.aminophénylsarsinique	68
4. Nitrates d'aryltrihydroxyarsonium	68
a) Nitrate de p.acétylamino-phényltrihydroxyarsonium	68
5. Purification et séparation des acides arsiniques à l'aide de leurs combinaisons avec les acides minéraux	69
CONCLUSION	70
RÉFÉRENCES	73

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

L'électrode de verre

Vu et approuvé :

Paris, le 24 novembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

1047. — Imprimerie Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 12-19
